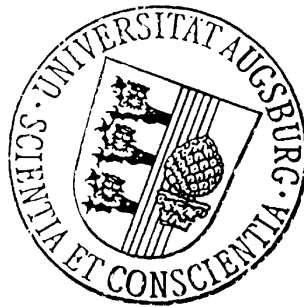


Dielektrische Spektroskopie zur Untersuchung der Glasdynamik im Nichtgleichgewicht



Dissertation zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt beim
Fachbereich Physik der
Universität Augsburg

von
Robert Wehn
aus
München

Augsburg 2008

Referent: Prof. Dr. A. Loidl
Korreferent: Prof. Dr. F. Haider

Tag der Einreichung: 16. Januar 2008
Tag der Prüfung: 8. April 2008

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie und Phänomenologie	5
2.1	Grundlagen der dielektrischen Spektroskopie	5
2.1.1	Elektrische Felder in Materie	5
2.1.2	Antwortfunktion zur Herleitung der komplexen Dielektrizitätszahl .	7
2.1.3	Relaxation in dielektrischen Materialien	10
2.2	Gläser und Glasübergang	12
2.2.1	Der Glasbegriff	12
2.2.2	Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit	15
2.3	Phänomenologie der dielektrischen Antwort von Glasbildnern	17
2.3.1	Phänomenologisches Frequenzspektrum	17
2.3.2	α -Relaxation	18
2.3.3	Hochfrequenzflanke und langsame β -Relaxation	21
2.3.4	Schneller Prozess	23
2.3.5	Bosonpeak	24
2.3.6	Infrarot-Absorption	25
2.4	Alterungseffekte an Gläsern	25
2.4.1	Die fiktive Temperatur und daraus abgeleitete Theoretische Konzepte	26
2.4.2	Zeitabhängiges KWW-Gesetz und seine Modifikation	29
3	Experimentelle Methoden	35
3.1	Heiz- und Kühlsysteme	35
3.1.1	Geschlossenes Helium-Kühlsystem („Kaltkopf“) (15 K bis 320 K) .	35
3.1.2	Stickstoff-Durchfluss-Kryostat(100 K bis 600 K)	35
3.1.3	Selbstgebauter Niederfrequenz-Ofen (300 K bis ca. 600 K)	36
3.1.4	Ofen für quasioptisches Spektrometer (270 K bis ca. 420 K)	37
3.2	Breitbandige dielektrische Spektroskopie	37
3.2.1	Niederfrequenz-Techniken	38
3.2.2	Koaxialleiter-Techniken	41
3.2.3	Quasi-optische Methode: Submillimeterspektroskopie	47
3.2.4	Weitere dielektrische Messmethoden	50
3.3	Aging-Messung außerhalb des thermischen Gleichgewichts	51

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	53
4.1 Breitbandige dielektrische Spektroskopie	53
4.1.1 Propylenglycol	53
4.1.2 Salol	57
4.1.3 Xylitol	62
4.2 Physikalische Alterung	64
4.2.1 Frequenzabhängige Spektren mit gealterten Sub T_G Spektren . . .	65
4.2.2 Zeitabhängigkeit der Alterung - klassische Auswertung mit kon- ventionellem KWW	69
4.2.3 Auswertung der Zeitabhängigkeit an <i>Typ-A</i> -Systemen mit modifi- ziertem KWW	73
4.2.4 Modifizierter KWW am <i>Typ-B</i> -System Xylitol und am ionenlei- tenden Glasbildner $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]_{0.4}[\text{KNO}_3]_{0.6}$	77
4.2.5 Vergleich der Relaxationszeiten der Alterung mit den Relaxations- zeiten oberhalb von T_G	81
5 Zusammenfassung und Ausblick	87
A Auswertung der Meßgrößen	91
A.1 Umrechnung der Impedanz in Admittanz und komplexe Dielektrizitätszahl	91
A.2 Optische Messungen: Transmission und Phasenverschiebung	91
Abbildungsverzeichnis	93
Literaturverzeichnis	95
Dank	107
Lebenslauf	109

1 Einleitung

Glasbildende Materie zeigt eine Reihe von ungewöhnlichen Phänomenen, die charakteristisch für diesen Zustand kondensierter Materie sind:

- Nicht-Arrhenius-Verhalten der Temperaturabhängigkeit der Viskosität unterkühlter Flüssigkeiten
- Nicht-exponentielle Relaxation bei mechanischer Anregung und spektroskopischen Untersuchungen
- Nicht-Gleichgewichts-Zustand bei Temperaturen unterhalb einer bestimmten Temperatur

Diese Effekte und der Glasübergang an sich sind im allgemeinen noch sehr wenig verstanden [Anderson 1995, Ediger *et al.* 1996], und trotz der langen Geschichte der Untersuchung klassischer Gläser sind noch viele Fragen auf diesem Gebiet offen. Eine große Schwierigkeit bei der theoretischen Behandlung von Gläsern bereitet dabei die fehlende Translationssymmetrie, die eine Vereinfachung des Problems auf eine Einheitszelle mit periodischen Randbedingungen verhindert.

Viele im täglichen Leben verwendete Materialien besitzen keine kristalline, sondern eine amorphe Struktur. Ihre Eigenschaften folgen damit auch den schwer allgemein herzuleitenden Gesetzen der Glasphysik. Neben den klassischen Anwendungen wie Fensterglas, Behälter und optische Geräte ist ein typisches Beispiel auch der gesamte Bereich der Polymere, die aus ungeordnet ineinander verschlungenen Molekülketten bestehen. In den letzten Jahren sind auch metallische Gläser mit ihren speziellen, hervorragenden mechanischen Eigenschaften bezüglich Elastizität und Härte und ihrer hohen Oberfläche auf Grund fehlender Korngrenzen von wachsendem Interesse für technische Anwendungen.

Aber auch in der modernen Festkörperphysik, die sich typischerweise mit kristallinen Systemen beschäftigt, geraten die Einflüsse von Unordnung zunehmend in den Fokus des Interesses. Hierbei steht nicht so sehr die Unordnung bei hohen Temperaturen im Vordergrund, sondern Mechanismen, die die Ordnung des Systems bei tiefen Temperaturen verhindern. Ein oder mehrere Freiheitsgrade „frieren ein“. Das System erreicht keinen vollkommen geordneten Grundzustand.

In Analogie zu klassischen strukturellen Gläsern wurden Begriffe wie *Orientierungsglas*, *Spinglas* und *orbitales Glas* geprägt, bei denen eben nicht die translatorischen Freiheitsgrade (Position der Atome oder Moleküle im Gitter) in einem ungeordneten Zustand einfrieren, sondern nur die entsprechenden Freiheitsgrade, also z. B. Orientierung der Moleküle, der Spins oder der Orbitale.

Der Mechanismus ist hierbei ähnlich, wie bei klassischen Gläsern: Mit sinkender Temperatur wird die Beweglichkeit der Moleküle, Spins oder der die Ausrichtung der Orbitale bestimmenden Gitterverzerrungen⁽¹⁾ immer kleiner, das System reagiert immer langsamer. Ist dabei die Ausbildung der Ordnung erschwert, z. B. durch Frustration auf Grund konkurrierender Wechselwirkungen oder durch sehr schnelles Abkühlen, erreicht das System einen ungeordneten Grundzustand. Die Unordnung ist nun eingefroren.

Dabei sind dieselben Effekte zu beobachten, die in strukturellen Gläsern das Verhalten dominieren. So folgt, wie anfangs erwähnt, die Temperaturabhängigkeit der Viskosität bzw. der Relaxationszeit häufig nicht dem bei thermischer Aktivierung zu erwartenden Arrhenius-Gesetz, sondern diese steigt mit sinkender Temperatur deutlich stärker an. Phänomenologisch kann dies mit dem Vogel-Fulcher-Tammann-Gesetz beschrieben werden. Außerdem sind die Relaxationszeiten der Moleküle auf Grund der unterschiedlichen lokalen Umgebung statistisch verteilt, was zu einer nicht-exponentiellen Relaxation führt. Bei spektroskopischen Untersuchungen ergeben sich damit gegenüber einer Debye-Relaxation verbreiterte Resonanzmaxima im Verlust.

Die vorliegende Arbeit soll sich dabei auf das dritte wenig verstandenes Charakteristikum glasbildender Materialien konzentrieren: Unterhalb der Glastemperatur T_G können die Moleküle beim Abkühlen nicht mehr die für ihre Temperatur ideale Konfiguration erreichen, da ihre Bewegung zu langsam wird. Deshalb fällt das Glas aus dem thermodynamischen Gleichgewicht. Dieses Phänomen führt unterhalb der Glastemperatur zu einer deutlichen Abweichung der Relaxationszeiten vom Vogel-Fulcher-Tammann-Gesetz. Zusätzlich ergibt sich dadurch eine zeitabhängige Änderung der Eigenschaften bei konstanter Temperatur T_{age} , wenn das System vorher schnell unter die Glastemperatur gekühlt wurde. Dabei spricht man üblicherweise von physikalischer Alterung.

Diese Zeitabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften wird hier mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie beobachtet. Diese eignet sich besonders gut zur Untersuchung von Gläsern bzw. glasbildenden Flüssigkeiten, da sie sowohl für ein extrem breites Frequenzspektrum verfügbar ist (ca. 10^{-6} bis 10^{15} Hz), was auf Grund der extrem starken Abhängigkeit der Relaxationszeiten von der Temperatur notwendig ist, als auch, zumindest im einfach zugänglichen Frequenzbereich zwischen einigen Hz und einem MHz, unkompliziert und schnell zu messen ist. Letzteres ist auch wichtig für die Untersuchung der Zeitabhängigkeit während der Alterung. Voraussetzung für den Einsatz der dielektrischen Spektroskopie zur Untersuchung des Glasübergangs ist allerdings die Verwendung polarer Substanzen oder von Systemen, in denen geladene Teilchen (meist Ionen) in ihrer Beweglichkeit durch die Viskosität eingeschränkt sind. Außerdem ist eine Kopplung der dipolaren an die mechanischen Freiheitsgrade vonnöten, die z. B. durch sterische Behinderung der polaren Moleküle untereinander erfolgen kann.

⁽¹⁾Die Elektronen sind immer schnell genug, so dass die Orbitale nur durch eine Beeinflussung durch ihre Umgebung ein orbitales Glas ausbilden können, so z. B. durch eine statistisch eingefrorene Jahn-Teller-verzerrte Ligandenumgebung [Fichtl *et al.* 2005].

In dieser Arbeit wird die Zeitabhängigkeit der dielektrischen Spektren von Propylenglycol, Salol, Xylitol, Glycerin, Propylencarbonat und der Ionenleiter $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]_{0.4}[\text{KNO}_3]_{0.6}$ (CKN) untersucht. Zusätzlich wurden bei den drei erstgenannten Substanzen breitbandige dielektrische Spektren im Bereich oberhalb der Glastemperatur aufgenommen, um die Entwicklung der Relaxationszeiten über einen großen Temperaturbereich mit dem Verhalten bei der Alterung unterhalb der Glastemperatur zu vergleichen. Die restlichen Systeme sind schon in der Literatur ausführlich charakterisiert, weshalb eigene breitbandige Messungen hier nicht notwendig waren.

Zur Auswertung der zeitlichen Änderung der Messgrößen soll ein neues Verfahren zur Anpassung der Messdaten angewandt werden, das auf einfache Weise die Änderung der Relaxationszeit des Systems während des Alterungsprozesses berücksichtigt, ohne dass dafür allzu einschränkende Annahmen für die Gültigkeit des Modells notwendig sind [Lunkenheimer *et al.* 2005]. Außerdem kommt das Modell mit wenigen Parametern aus, die auch direkt mit der Dynamik des Systems im thermodynamischen Gleichgewicht in Zusammenhang stehen. Als wichtigstes Ergebnis dieser Auswertung erhält man dabei die Relaxationszeit im Gleichgewicht τ_{eq} für die Temperatur $T_{\text{age}} < T_{\text{G}}$, bei der die Alterung durchgeführt wurde. Aus dem Vergleich mit den Relaxationszeiten oberhalb T_{G} lässt sich wichtige Information über den Alterungsprozess ableiten.

2 Theorie und Phänomenologie

In diesem Kapitel werden kurz die Eigenschaften von Dielektrika im elektronischen Wechselfeld eingeführt und diese dann mit den typischen Phänomenen im Glasbildnern in Zusammenhang gebracht. Außerdem werden wichtige Theorien zur Beschreibung des Glaszustands vorgestellt und eine neue Methode zur Beschreibung des Alterungsprozesses in Gläsern eingeführt.

2.1 Grundlagen der dielektrischen Spektroskopie

2.1.1 Elektrische Felder in Materie

Die Grundlagen der Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischen Feldern stellen die Maxwell-Gleichungen mit den Materialgleichungen dar:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad (2.1a) \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.1d)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\dot{\vec{B}} \quad (2.1b) \quad \vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j} + \dot{\vec{D}} \quad (2.1e)$$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.1c) \quad \vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.1f)$$

Dabei sind die angegebenen Größen definiert zu:

\vec{D}	: dielektrische Verschiebung	\vec{E}	: elektrische Feldstärke
\vec{B}	: magnetische Induktion	\vec{H}	: magnetische Feldstärke
\vec{P}	: Polarisation	\vec{M}	: Magnetisierung
ϵ_0	: elektrische Feldkonstante (8.8542 pF/m)	μ_0	: magnetische Feldkonstante (1,2566 · 10 ⁻⁶ Vs/Am)

Ideale Dielektrika tragen keine freien Ladungen und zeigen nur ein vernachlässigbares magnetisches Verhalten. Die Polarisation repräsentiert deshalb sämtliche Eigenschaften des Dielektrikums und lässt sich aufgrund unterschiedlicher Mechanismen in drei Bereiche aufteilen [Kittel 1996]:

P_{Or} – *Orientierungspolarisation*: Permanente Dipole (z. B. in Molekülen) richten sich im lokalen Feld aus.

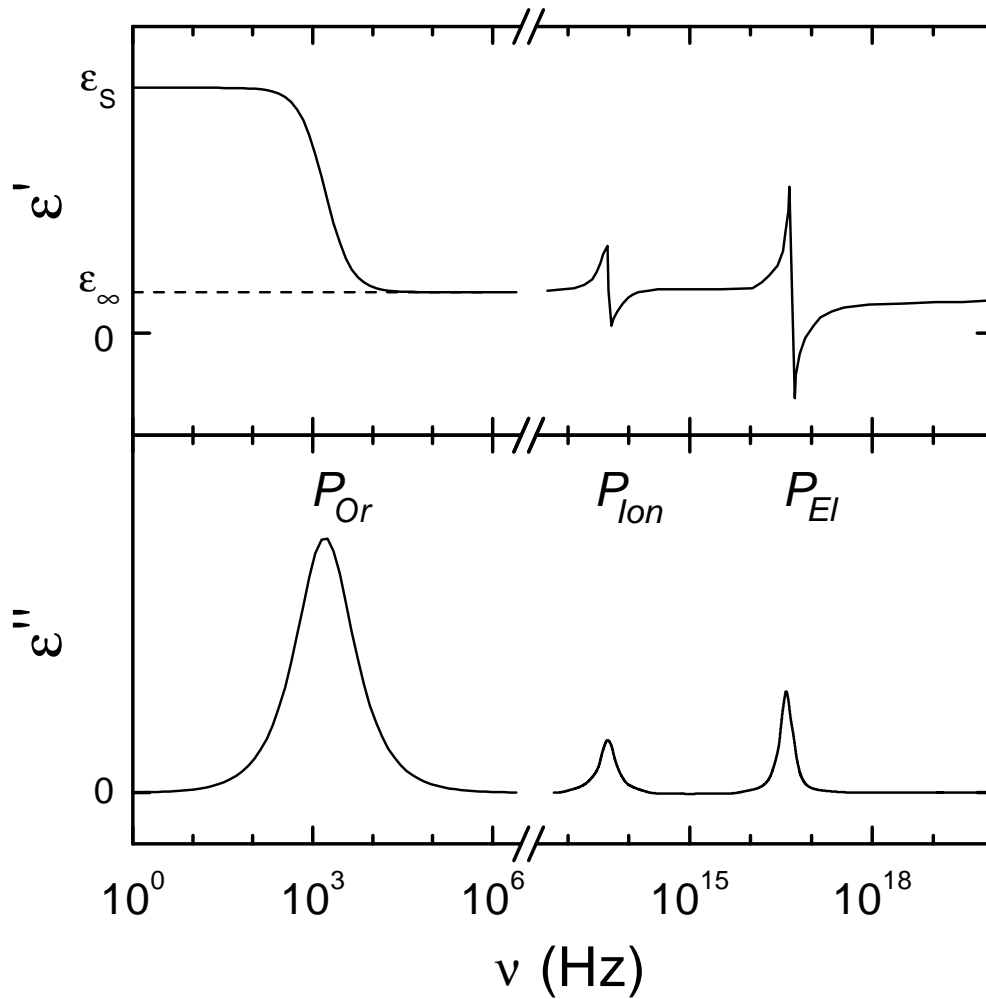


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der verschiedenen Polarisationsmechanismen und der jeweils typischen Frequenzbereiche in Dielektrika (aus [Brand 2001]).

P_{Ion} – *Ionische Polarisation*: Positive und negative Ionen verschieben sich gegeneinander.

P_{El} – *Elektronische Polarisation*: Elektronenorbitale verlagern sich gegenüber den Kernen oder werden deformiert.

Die beiden letzten Polarisationsmechanismen werden unter dem Begriff der *Verschiebungspolarisation* zusammengefasst. Diese zeichnet sich dadurch aus, dass äußere Felder notwendig sind, um eine Ladungstrennung hervorzurufen. Die Dynamik solcher *induzierter Dipolmomente* liegt im infraroten bis ultravioletten Bereich. Die typischen Werte von ca. 10^{13} Hz bzw. 10^{16} Hz werden in Abbildung 2.1 veranschaulicht, wobei die Bedeutungen der Ordinaten im nachfolgenden Abschnitt erläutert werden.

Der Zusammenhang zwischen einem angelegten elektrischen Feldes und der dadurch hervorgerufenen Polarisation in einem Dielektrikum ist über die *dielektrische Suszeptibilität* $\hat{\chi}$ gegeben:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \hat{\chi} \vec{E} \quad (2.2)$$

Im allgemeinen Fall ist die dielektrische Suszeptibilität ein nichtlinearer Tensor zweiter Stufe, der allerdings für isotrope Materialien eine skalare Größe wird, womit auch alle entsprechenden Gleichungen rein skalar behandelt werden können. Bei kleinen elektrischen Feldern kann ein eventuelles nichtlineares Verhalten vernachlässigt werden [Hemberger 1997], so dass die dielektrische Suszeptibilität nur noch Frequenz- und Temperaturabhängigkeiten aufweist.⁽¹⁾

Im Falle eines statischen Feldes \vec{E}_0 ergibt sich mit Gleichung 2.1c eine direkte Proportionalität zwischen dielektrischer Verschiebung und angelegtem Feld:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_S \vec{E}_0 \quad (2.3)$$

Der Proportionalitätsfaktor $\varepsilon_S = (1 + \chi)$ wird dabei als *statische Dielektrizitätszahl* bezeichnet. Dies gilt entsprechend für Induktion und Feldstärke ($\vec{B} = \mu\mu_0 \vec{H}_0$). Mit $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ (σ = Leitfähigkeit) können die Maxwellgleichungen dann zu

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_S \varepsilon_0} \quad (2.4a) \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0 \quad (2.4c)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\mu\mu_0 \dot{\vec{H}} \quad (2.4b) \quad \vec{\nabla} \times \vec{H} = \sigma \vec{E} + \varepsilon_S \varepsilon_0 \dot{\vec{E}} \quad (2.4d)$$

reduziert werden.

2.1.2 Antwortfunktion zur Herleitung der komplexe Dielektrizitätszahl

Die Dynamik von Dielektrika in zeitabhängigen elektrischen Feldern kann mit Hilfe der *Antwortfunktion* beschrieben werden. Die sogenannte *Stufenantwort* $\Psi(t)$ beschreibt die Reaktion des Materials auf ein plötzlich angelegtes konstantes Feld E_0 :

$$E(t) = E_0 \vartheta(t - t') \quad \text{mit} \quad \vartheta(t - t') = \begin{cases} 0, & t < t' \\ 1, & t \geq t' \end{cases} \quad (2.5)$$

Im physikalisch interessanten Zeitbereich $t \geq t'$ gilt dann für die Verschiebung:

⁽¹⁾Druckabhängigkeiten der dielektrische Suszeptibilität werden hier nicht behandelt.

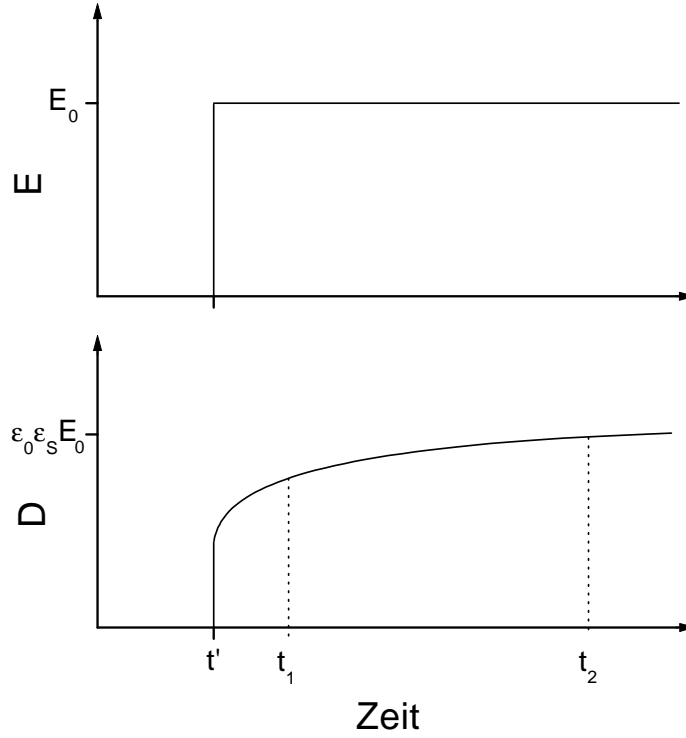


Abbildung 2.2: Dielektrische Verschiebung $D(t)$ als Antwort auf ein plötzlich angelegtes Feld E_0 . Die Anfangs- bzw. Endmesszeiten im Experiment werden durch t_1 und t_2 gekennzeichnet.

$$\begin{aligned} D(t) &= \varepsilon_0 \varepsilon_S E_0 - \varepsilon_0 \varepsilon_S E_0 \Psi(t - t') \\ &= \varepsilon_0 \varepsilon_S E_0 (1 - \Psi(t - t')) \end{aligned} \quad (2.6)$$

mit den Grenzfällen $\Psi(t = t') = 1$ und $\Psi(t \rightarrow \infty) = 0$.

Dieses Verhalten ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Zur Darstellung beliebiger Anregungen wird eine Superposition vieler Stufenfunktion verwendet, wobei im infinitesimalen Grenzfall die Summe der Stufenantwortfunktionen in ein Integral übergeht:

$$\begin{aligned} D(t) &= \varepsilon_0 \varepsilon_S \int_{-\infty}^t E(t') \left\{ -\frac{\partial \Psi(t - t')}{\partial (t - t')} dt' \right\} \\ &= \varepsilon_0 \varepsilon_S \int_{-\infty}^t E(t') \psi(t - t') dt' \end{aligned} \quad (2.7)$$

Hierbei verwendet man die *Pulsantwortfunktion*

$$\psi(t) = -\frac{\partial \Psi(t)}{\partial t}, \quad (2.8)$$

die der zeitlichen Ableitung der Stufenantwortfunktion $\Psi(t)$ entspricht.

Bei einer sinusförmigen Anregung $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$ erhält man schließlich:

$$\begin{aligned} D(t) &= \varepsilon_0 \varepsilon_S E_0 \int_{-\infty}^t \cos(\omega t') \psi(t - t') dt' \\ &= \varepsilon_0 \varepsilon_S E_0 \cos(\omega t) \int_0^\infty \cos(\omega t') \psi(t') dt' \\ &+ \varepsilon_0 \varepsilon_S E_0 \sin(\omega t) \int_0^\infty \sin(\omega t') \psi(t') dt' \end{aligned} \quad (2.9)$$

Die Integrale in den letzten beiden Zeilen sind lediglich von der Kreisfrequenz ω abhängig. Damit ist es sinnvoll für diese Integrale die „Definitionen“

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_S \int_0^\infty \cos(\omega t') \psi(t') dt' \quad (2.10a)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_S \int_0^\infty \sin(\omega t') \psi(t') dt' \quad (2.10b)$$

einzuführen. Damit ergibt sich die komplexe *Dielektrizitätszahl* $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$, welche auch *Permittivität* genannt wird. Nach den Gleichungen 2.10 ergibt sie sich direkt aus der Laplace-Transformation $\mathcal{L}^{(2)}$ der Pulsantwortfunktion:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_S \int_0^\infty \exp(-i\omega t') \psi(t') dt' = \varepsilon_S \mathcal{L} \{ \psi(t') \} \quad (2.11)$$

Die Pulsantwortfunktion beschreibt die komplette Dynamik des Systems. Betrachtet man lediglich den Bereich der Orientierungspolarisation, so gilt:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \mathcal{L} \{ \psi_{Or}(t') \} \quad (2.12)$$

In dieser Gleichung kommen die Anteile der Verschiebungspolarisation durch die Grösse ε_∞ im Realteil der Dielektrizitätszahl zum Ausdruck (s. Abbildung 2.1). Bei einer Stufenanregung wie in Abbildung 2.2 entspricht dies dem anfänglich sprunghaften Anstieg der dielektrischen Verschiebung direkt mit dem Anlegen des Feldes.

Die komplexe Dielektrizitätszahl beschreibt den Zusammenhang zwischen einem angelegten elektrischen Wechselfeld und der daraus resultierenden (komplexen) dielektrischen Verschiebung:

$$D^*(t) = \varepsilon_0 \varepsilon^*(\omega) E(t) \quad (2.13)$$

⁽²⁾Laplacetransformierte von $f(t)$: $F(p) = \mathcal{L}(f(t)) := \int_0^\infty \exp(-pt') f(t') dt'$; mit $p := i\omega$ ergibt sich eine Transformation in den Frequenzraum, die formal wie eine halbseitige Fouriertransformation aussieht.

Für das oben eingeführte Wechselfeld $E_0 \cos(\omega t)$ gilt unter Berücksichtigung von Gleichung 2.9:

$$D^*(t) = \varepsilon_0 \varepsilon'(\omega) E_0 \cos(\omega t) - i \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega) E_0 \sin(\omega t) \quad (2.14)$$

Der erste Summand mit ε' gibt hierbei den zur Anregung in Phase liegenden Anteil und damit die im System gespeicherte Energie an. Der zweite Summand mit ε'' gibt den um 90° phasenverschobenen Anteil an und entspricht der im Dielektrikum in Wärme umgewandelten Energie. Aus diesem Grund wird der Imaginärteil ε'' der Dielektrizitätskonstante auch *dielektrischer Verlust* genannt. Die Phasenverschiebung zwischen Anregung und Antwort des Systems kann auch mit dem *Verlustwinkel* δ beschrieben werden, wobei dann gilt:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.15)$$

Da die Pulsantwortfunktion die komplette Dynamik beschreibt, kann es allerdings keine zwei unabhängige Größen ε' und ε'' geben. In der Tat lässt sich mit Hilfe der Funktionentheorie zeigen, dass sie über die *Kramers-Kronig-Relation* miteinander verbunden sind:

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon'_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{u \varepsilon''(u) - \omega \varepsilon''(\omega)}{u^2 - \omega^2} du \quad (2.16)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{2\pi}{\omega} \int_0^\infty \frac{u \varepsilon'(u) - \omega \varepsilon'(\omega)}{u^2 - \omega^2} du \quad (2.17)$$

Dies gilt ebenso für diverse andere komplexe Messgrößen (χ^* , Z^* etc.), die bei anderen Messmethoden auftauchen. Der Index ∞ steht dabei für den Wert für $\omega \rightarrow \infty$. Kennt man also den Wert des Real- oder Imaginärteils über den *gesamten* Frequenzbereich, so ist damit die komplette Relaxationsdynamik festgelegt.

2.1.3 Relaxation in dielektrischen Materialien

Die permanenten Dipole in dielektrischen Materialien streben immer eine Ausrichtung entlang eines elektrischen Feldes an, das heißt sie relaxieren in Richtung eines Gleichgewichtszustands (*dielektrische Relaxation*). Vernachlässigt man die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, kann man das Dielektrikum als *Dipolgas* behandeln. Dann ist es offensichtlich sinnvoll anzunehmen, dass die Rückstellkraft umso größer ist, je weiter die Dipole vom angestrebten Gleichgewicht entfernt sind. Es ergibt sich damit für die Polarisation die Differentialgleichung

$$P_S - P(t) = \tau \cdot \frac{\partial P(t)}{\partial t} \quad (2.18)$$

mit der Lösung:

$$P(t) = P_S + (P_\infty - P_S) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.19)$$

Dabei gibt P_∞ den Anteil der ionischen und elektronischen Polarisation an, der nahezu zeitgleich mit dem Anlegen des Feldes erreicht wird. Die Zeitkonstante τ bezeichnet die *Relaxationszeit*, nach der die Polarisation auf $\frac{1}{e}$ abgefallen ist. Die zugehörige normierte Stufenantwortfunktion der Orientierungspolarisation

$$\Psi_{Or}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.20)$$

beschreibt die *Debye-Relaxation*. Mit Hilfe von Gleichung 2.8 und der Laplace-Transformation (2.11) erhält man die frequenzabhängige Debye-Gleichung:

$$\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + i2\pi\nu\tau} \quad \text{mit} \quad \omega = 2\pi\nu \quad (2.21)$$

In Abbildung 2.3 ist der Verlauf der komplexen Permittivität einer Debye-Relaxation in 3 Dimensionen dargestellt. Die Projektion auf die untere und rechte Ebene stellt den Verlauf von $\varepsilon'(\nu)$ und $\varepsilon''(\nu)$ dar, während die linke Ebene ($\varepsilon''(\varepsilon')$) den sogenannten *Cole-Cole-Plot* darstellt, der in älteren Publikationen häufig verwendet wurde und eine graphische Auswertung ermöglicht. Für eine Debye-Relaxation ergibt sich dabei ein

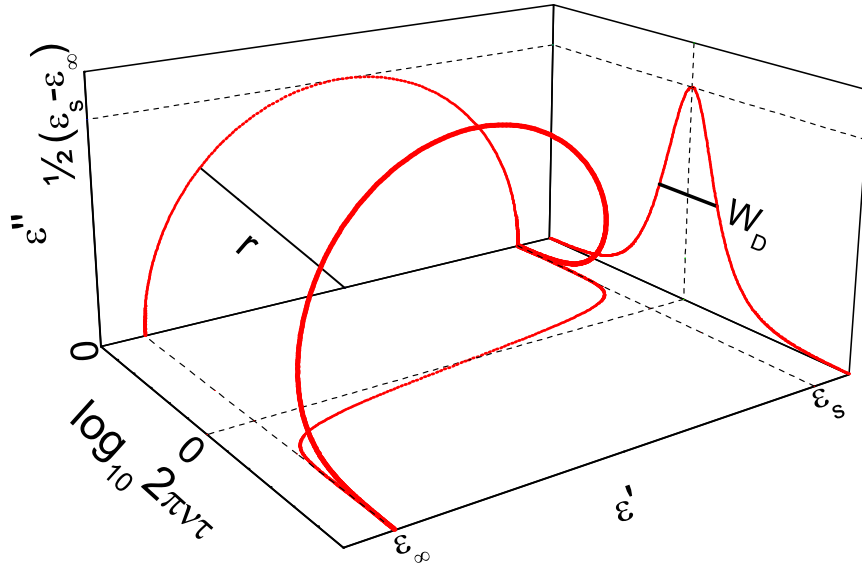


Abbildung 2.3: Dreidimensionale Darstellung des Real- und Imaginärteils der Permittivität einer Debye-Relaxation. Die verschiedenen Parameter werden im Text erläutert.

Halbkreis mit Radius $r = \Delta\varepsilon/2$, wobei $\Delta\varepsilon := \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ die *Relaxationsstärke* angibt. Löst man die komplexe Dielektrizitätszahl in Real- und Imaginärteil auf, so erhält man folgende Komponenten:

$$\varepsilon'(\nu) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (2\pi\nu\tau)^2} \quad (2.22a)$$

$$\varepsilon''(\nu) = \Delta\varepsilon \cdot \frac{2\pi\nu\tau}{1 + (2\pi\nu\tau)^2} \quad (2.22b)$$

Der Realteil ε' zeigt eine Stufe der Höhe $\Delta\varepsilon$ bei der normierten Frequenz $2\pi\nu\tau = 1$, für den Imaginärteil zeigt sich für logarithmische Frequenzachse eine Glockenkurve um $2\pi\nu\tau = 1$ mit der Höhe $\Delta\varepsilon/2$ und einer Halbwertsbreite von $W_D = 1,14$ Dekaden.

2.2 Gläser und Glasübergang

Im folgenden Abschnitt werden die grundlegenden Begriffe der Physik der Gläser und des Glasübergangs eingeführt und die wichtigsten theoretischen Konzepte vorgestellt.

2.2.1 Der Glasbegriff

Ein strukturelles Glas (auch *kanonisches Glas*) zeichnet sich vor allem durch seinen amorphen Charakter aus. Kanonische Gläser sind Festkörper, die keine strukturelle Fernordnung besitzen. Hierbei denkt man zuerst an Fensterglas oder speziell Quarzglas, das aus unregelmäßig vernetzten SiO_2 -Einheiten besteht. Solch ein ungeordneter Festkörperzustand lässt sich aber prinzipiell für alle Substanzen erzeugen. Kühlt man aus der flüssigen Phase schnell genug ab, so kann die Kristallisation unterdrückt werden und es bildet sich eine amorphe Glasphase. In der Nähe des Schmelzpunkts (thermodynamischer Kristallisationspunkt) haben die Moleküle der Flüssigkeit zunächst nicht

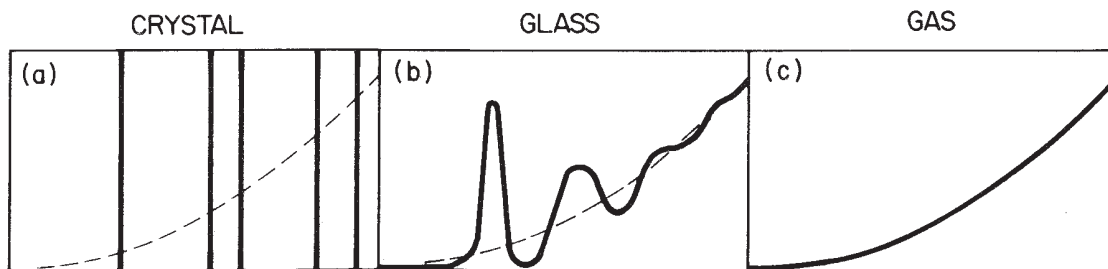


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der radialen Dichtefunktion von Kristall(a), Glas(b) und Gas(c) in Abhängigkeit vom Abstand r . Eine Flüssigkeit zeigt den gleichen Verlauf wie das Glas. Dabei sind für kleine r noch verbreiterte Peaks zu sehen, für große r nähert sich die RDF dem Verlauf des Gases.(aus Zallen [1983])

genug Zeit sich zu ordnen. Bei tiefen Temperaturen fehlt ihnen dann die Energie um die Energiebarriere zu überspringen, die den Glaszustand (ähnlich der Flüssigkeit) durch die Nahordnung stabilisiert. Strukturell unterscheidet sich ein Glas prinzipiell nicht von einer Flüssigkeit. Beide besitzen eine Nahordnung mit ähnlicher Umgebung für alle Atome, aber eben keine Fernordnung. Deshalb sieht man z. B. in der aus Röntgen- oder Neutronenstreuungsmessungen gewonnenen *radialen Dichtefunktion* RDF⁽³⁾ (Abbildung 2.4) einige wenige gegenüber dem Kristall deutlich verbreiterte Peaks, die von der Nahordnung herrühren. Diese gehen dann aber schnell in den für ein Gas typischen r^2 -Anstieg über. Die Verbreiterung der Peaks auch im Bereich der Nahordnung hat seine Ursache in der Verteilung der Bindungslängen und -Winkel, die nicht immer gleich sind wie im Kristall.

Als gute Glasbildner werden Substanzen bezeichnet, die auch bei geringen Kühlraten nicht kristallisieren sondern einen Glaszustand ausbilden. Diese sind insbesondere für die experimentelle Untersuchung des Glasübergangs geeignet, da man für eine Messung natürlich einige Zeit im kritischen Temperaturbereich bleiben muss. Dies bedeutet eine Beschränkung der Kühlrate auf wenige K/min. Der Glaszustand selbst ist theoretisch noch wenig verstanden und auch experimentell schwer zu erfassen. Dies liegt vor allem an der fehlenden Gitterperiodizität, auf der die fundamentalen theoretischen Konzepte zum Verständnis *kristalliner* Festkörper beruhen, und die deshalb bei Gläsern keine Anwendungen finden können. Der Wegfall der Gitterperiodizität bedeutet aber auch eine perfekte, intrinsische makroskopische Isotropie der amorphen Systeme, was einer der Gründe für ihre zunehmende technische Bedeutung ist. Außerdem umfasst der Glasbegriff eine sehr große Bandbreite von Substanzen, was eine Fülle unterschiedlicher Messmethoden und Messgrößen nötig macht. Sie reichen von kanonischen Gläsern (z. B. Fensterglas) bis hin zu amorphen Kunststoffen (Polymeren), metallischen Gläsern oder unterkühlten niedermolekularen Flüssigkeiten. Unter den erweiterten Glasbegriff fallen noch spezielle kristalline Modellsysteme wie Spingläser und Orientierungsgläser, bei denen die Unordnung nicht in der Grundstruktur sondern in der Ausrichtung von Spins bzw. Molekülen im regelmäßigen Kristallgitter vorliegt. Trotzdem sollten sich in all diesen Systemen typische universelle Eigenschaften all dieser Gläser finden. Hierbei stehen die Vorgänge beim Glasübergang selbst, also beim Übergang von der unterkühlten Schmelze zum Glas, im Mittelpunkt der Untersuchungen.

Der kanonische Glasbildungsprozess ist das „Einfrieren“ struktureller Unordnung beim Übergang von der Flüssigkeit zum Festkörper, der bei ausreichender Kühlrate nicht zum Kristall sondern über die unterkühlte Flüssigkeit zum Glas führt. Dabei entsteht durch die Nahordnung, die ja schon in der Flüssigkeit vorhanden ist, ein metastabiler Zustand, in dem die Moleküle eine für sie *relativ* günstige Umgebung haben, und der damit ein recht tiefes Minimum in der Energielandschaft darstellt. Ein System in einem solchen metastabilen Zustand behält auch am absoluten Nullpunkt der Temperatur eine endliche Entropie, genügt also nicht dem Nernstschen Theorem. Diese Restentropie ist, wie

⁽³⁾Diese gibt die Wahrscheinlichkeit an, in einem bestimmten Abstand einen Nachbarn zu finden

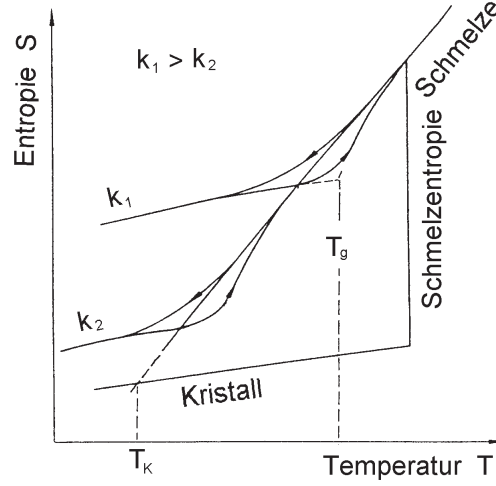


Abbildung 2.5: Temperaturabhängigkeit der Entropie am Glasübergang für zwei Kühlraten k_1 und k_2 mit der Kauzman-Temperatur T_K und der Glastemperatur T_G für die Kühlrate $k_1 = 10\text{K/min}$.

in Abbildung 2.5 dargestellt, abhängig von der Kühlrate. Diese Abhängigkeit von der Vorgeschichte äußert sich auch in der Temperaturhysterese. Das System ist unterhalb der kühlratenabhängigen Einfriertemperatur T_{fr} nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, sondern befindet sich in einem lokalen Minimum des thermodynamischen Potentials.

Der Glasübergang ist bei kanonischen Gläsern vor allem als Anomalie im temperaturabhängigen Verlauf der spezifischen Wärme und der Viskosität zu erkennen. Die Viskosität nimmt mit abnehmender Temperatur am Glasübergang stark zu. Die Glastemperatur T_G ist dabei zunächst eher willkürlich empirisch zu der Temperatur definiert, bei dem die Viskosität einen Wert von

$$\eta(T_G) = 10^{13}\text{Poise} = 10^{12}\text{Pa s} \quad (2.23)$$

erreicht. Alternativ kann der Glasübergang auch mit der Relaxationsdynamik einer entsprechenden mechanischen Antwortgröße bestimmt werden, wobei dies dann bei einem typischen Schermodul $G = \eta/\tau = 10^{10}\text{Pa}$ einer charakteristischen Relaxationszeit von

$$\tau(T_G) = 100\text{s} \quad (2.24)$$

als typische Zeitkonstante der Kinetik entspricht [Böhmer und Angell 1994]. Unterhalb der Glastemperatur kann das System der Anregung nur sehr langsam folgen. In der spezifischen Wärmekapazität, die gerade die Ableitung nach der Temperatur der in Abbildung 2.5 dargestellten Entropie ist, zeigt sich bei abnehmender Temperatur eine starke Anomalie mit Hysterese-Effekten bei T_{fr} . Auch sie ist kühlratenabhängig. Die Temperatur T_{fr} , bei der diese Anomalie bei einer Kühlrate von 10K/min auftritt, wird häufig

als alternative Definition der Glas temperatur verwendet. Dabei entspricht dies gerade in etwa der Temperatur, bei der eben auch die Viskosität 10^{13} Poise erreicht.

Ob es sich beim Glasübergang um einen Phasenübergang im Sinne der Thermodynamik handelt, ist umstritten. Einerseits ist ein Phasenübergang gekennzeichnet durch eine Unstetigkeit oder Divergenz einer thermodynamischen Zustandsgröße, was beim Glasübergang nicht beobachtet werden kann. Auch die Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Kühlrate spricht gegen einen Phasenübergang. Andererseits gibt es auch Hinweise darauf, dass es sich beim Glasübergang nicht allein um einen Effekt sich verschiebender Zeitskalen handelt. So ergibt sich aus dem Verhalten der Entropie in Abbildung 2.5, dass bei immer langsamerem Abkühlen entlang der Entropiekurve für die unterkühlte Schmelze irgendwann die *ungeordnete* Schmelze eine niedrigere Entropie als der *geordnete* Kristall aufweisen würde, ohne dass ein Phasenübergang stattfindet. Dies bezeichnet man als *Kauzmann-Paradoxon*, die zugehörige Temperatur als *Kauzmann-Temperatur* T_K .

2.2.2 Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der mechanischen Relaxationszeit τ , so erwartet man im einfachsten Fall für ein Doppelmuldenpotential mit der Energiebarriere E_B ein thermisch aktiviertes Verhalten, das zu einem *Arrhenius-Gesetz* führt:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_B}{k_B T}\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad \text{mit} \quad B := E_B / k_B \quad (2.25)$$

Hierbei wird τ_0 als *Anklopfszeit* bezeichnet und ist damit der Zeitabstand zwischen den Versuchen der Moleküle sich in eine günstigere Position zu bewegen. Häufig wird statt der Energiebarriere auch die entsprechende Temperaturgröße B verwendet. Bei einer logarithmischen Auftragung der Relaxationszeit über der inversen Temperatur ergibt sich eine Gerade mit Steigung B .

Reale Systeme zeigen häufig eine Abweichung von diesem Arrhenius-Verhalten. Empirisch lassen sie sich meist sehr gut mit der *Vogel-Fulcher-Tammann(VFT)-Gleichung* beschreiben [Vogel 1921, Fulcher 1923, Tamman 1926]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{B_{VFT}}{T - T_{VFT}}\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{DT_{VFT}}{T - T_{VFT}}\right) \quad (2.26)$$

Die so genannte *Vogel-Fulcher-Temperatur* T_{VFT} hat eine Divergenz der Relaxationszeit zur Folge. Angell [1985] hat unterkühlte Flüssigkeiten in *starke* und *fragile* Glasbildner eingeteilt und den *Stärkeparameter* D zu ihrer quantitativen Einteilung vorgeschlagen. Fragile Glasbildner (D klein) zeigen eine deutliche Abweichung vom Arrhenius-Gesetz. Als Alternative zum Stärkeparameter wurde der Begriff des *Fragilitätsindex* m eingeführt [Plazek und Ngai 1991, Böhmer und Angell 1992]:

$$m = \left. \frac{\partial(\log_{10} \tau)}{\partial(T_g/T)} \right|_{T=T_g} \quad (2.27)$$

Hierbei wird für die Glastemperatur die Definition über $\tau = 100\text{s}$ verwendet. Zur graphischen Veranschaulichung der Fragilität wird der Logarithmus von τ gegen die auf T_G normierte Temperatur im sogenannten *Angell-Plot* (siehe Abbildung 2.6) aufgetragen [Oldekop 1956, Laughlin und Uhlmann 1972, Angell 1976], womit man die Abweichung vom Arrheniusverhalten für verschiedenste Glasbildner vergleichen kann. Der Stärkeparameter m ist in dieser Auftragung gerade die Steigung der Kurve bei $T = T_G$. Für sehr starke Gläser (Arrheniusverhalten) ist er ungefähr 16 [Böhmer *et al.* 1993].

Typische Beispiele für starke Gläser sind strukturelle Netzwerk-Gläser wie SiO_2 ($M = 20$), besonders fragile Gläser sind z.B. Polymere (PVC: $M = 191$). Von Böhmer *et al.* [1993] ist eine umfangreiche Auflistung der Fragilitätsparameter für diverse Glasbildner zusammengestellt worden und es wurde ein Zusammenhang mit dem Dehnungsexponenten β_{KWW} der α – Relaxation (siehe Abschnitt 2.3.2) hergestellt:

$$m = (250 \pm 30) - 320 \cdot \beta_{\text{KWW}}(T_g) \quad (2.28)$$

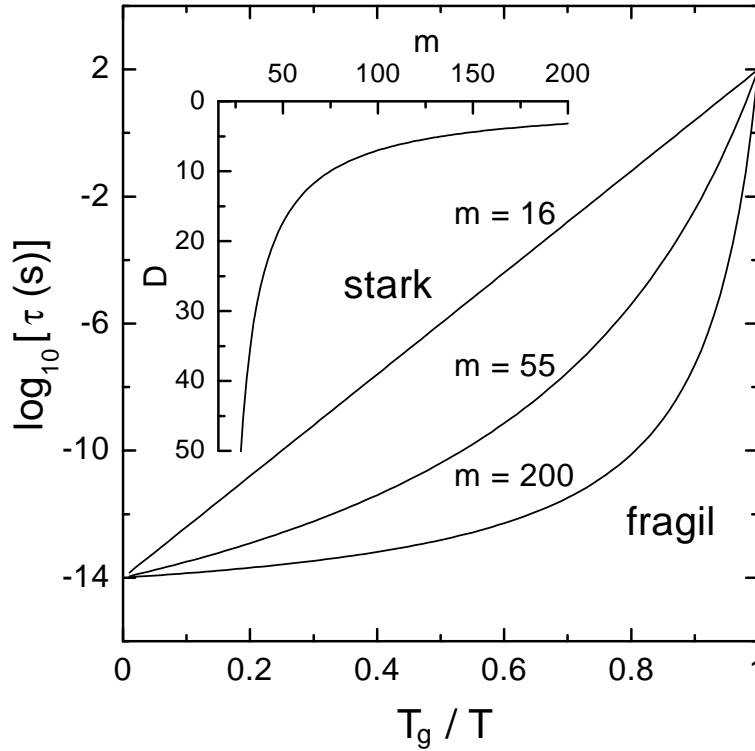


Abbildung 2.6: Angell-Plot zur Darstellung typischer Verläufe der Relaxationszeit von starken und fragilen Glasbildnern. Die durchgezogenen Linien sind mit der VFT-Gleichung 2.26 berechnet. Der Einschub zeigt die Abhängigkeit des Stärkeparameters vom Fragilitätsindex: $D = 590/(m - 16)$ (nach Böhmer *et al.* [1993]).

2.3 Phänomenologie der dielektrischen Antwort von Glasbildnern

2.3.1 Phänomenologisches Frequenzspektrum

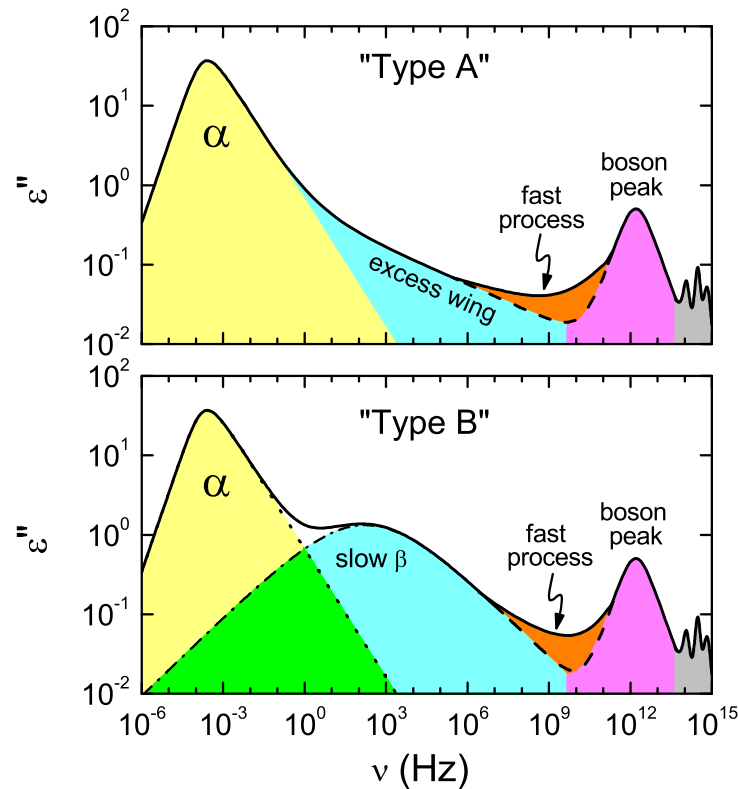


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der dielektrischen Verlustspektren typischer Glasbildner in doppeltlogarithmischer Auftragung. Die einzelnen Relaxationsmechanismen werden im Text erläutert. Die zwei Typen (A) und (B) unterscheiden sich lediglich im Bereich der β -Relaxation bzw. Hochfrequenzflanke [Lunkenheimer *et al.* 2000, Lunkenheimer und Loidl 2002b].

Abbildung 2.7 zeigt schematisch ein typisches Frequenzspektrum des dielektrischen Verlusts ε'' eines Glasbildners in der Nähe der Glastemperatur. Es teilt sich in folgende Bereiche auf:

- α -Relaxation
- Hochfrequenzflanke (Excess Wing) bei sogenannten *Typ A*-Gläsern
- β -Relaxation (slow β) bei sogenannten *Typ B*-Gläsern

- Schneller Prozess (fast (β -)process)
- Bosonpeak
- Infrarot-Absorptionen

Die von Kudlik *et al.* [1999] vorgeschlagene Einteilung der Gläser in *Typ A* und *Typ B* bezieht sich auf den Frequenzbereich zwischen der dominanten α -Relaxation und dem Minimum bei ca. 10^{10} Hz in dem bei *Typ B*-Gläsern ein zweites Maximum erscheint.

2.3.2 α -Relaxation

In Glasbildnern, die aus polaren Molekülen aufgebaut sind, wird der dielektrische Verlust von der α -Relaxation (α -Peaks) dominiert, die der in Abschnitt 2.1.3 beschriebenen Relaxation eines Dipols im elektrischen Wechselfeld entspricht und im Idealfall das in Gleichung 2.21 beschriebene Debye-Verhalten zeigen sollte. Normalerweise koppelt diese Ausrichtung der Dipole im Feld aufgrund der sterischen Behinderung und Wechselwirkung der Moleküle untereinander an die im vorigen Abschnitt beschriebene strukturelle Relaxationsdynamik der Viskosität. Je beweglicher die Moleküle sind, desto weniger behindern sie sich gegenseitig bei der Ausrichtung im elektrischen Feld. Bei guter Kopplung der strukturellen (mechanischen) und dielektrischen Relaxation können also die im Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Betrachtungen zur Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten ($\tau_{\text{diel}} = 1/2\pi\nu_{\text{peak}}$) auf die dielektrische α -Relaxation übertragen werden. Es ist also im allgemeinen gut möglich die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit mit einer VFT-Gleichung (2.26) anzupassen.

2.3.2.1 Frequenzabhängigkeit

Die zur Herleitung der Debye-Gleichung 2.21 gemachte Annahme, die Dipole würden nicht wechselwirken, ist in der Realität für Gläser natürlich nicht haltbar. Deshalb überrascht es nicht, dass die Form des α -Peaks fast immer vom Debye-Verhalten abweicht, bei dem bei doppeltlogarithmischer Darstellung die Flanken rechts und links vom Peak in $\epsilon''(\nu)$ in einen Abfall mit Steigung ± 1 übergehen. Bei der Erklärung dieser Abweichung unterscheidet man prinzipiell zwei Herangehensweisen, das sogenannte *homogene* und das *heterogene* Szenario.

Beim *homogenen* Szenario geht man davon aus, dass aufgrund der Wechselwirkung der dipolaren Moleküle jedes Molekül für sich nicht nach Gleichung 2.19 (in der Zeitabhängigkeit) bzw. 2.21 (in der Frequenzabhängigkeit) sondern langsamer relaxiert. Als Beschreibung der Zeitabhängigkeit wird üblicherweise ein gestreckt exponentielles Verhalten nach dem *Kohlrausch-Williams-Watts-Gesetz* (KWW) verwendet, das auf der phänomenologischen Beschreibung des Entladevorgangs einer Leidener Flasche durch Kohlrausch [1854] beruht und durch Williams und Watts [1970] auf die Beschreibung der dielektrischen Relaxation erweitert wurde (siehe auch [Williams *et al.* 1971]):

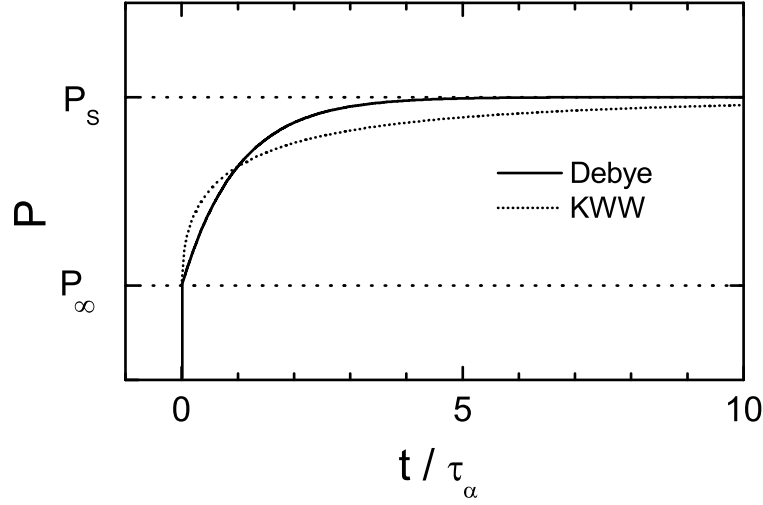


Abbildung 2.8: Vergleichende Darstellung verschiedener Modelle zur Beschreibung der α -Relaxation: Zeitabhängige Polarisation nach Anlegen eines konstanten elektrischen Feldes zur Zeit $t=0$. Die durchgezogene Linie zeigt eine Debye-Relaxation nach Gleichung 2.19 mit $\Delta\varepsilon = 1$ und $\tau = 1$, die gepunktete Linie ein entsprechendes KWW-Verhalten mit $\beta_{\text{KWW}} = 0.5$ und $\tau_{\text{KWW}} = 1$.

$$P_{\text{KWW}}(t) = P_s + (P_\infty - P_s) \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau_{\text{KWW}}} \right)^{\beta_{\text{KWW}}} \right\} \quad \text{mit} \quad 0 < \beta_{\text{KWW}} \leq 1 \quad (2.29)$$

Abbildung 2.8 zeigt den Unterschied dieser Relaxation nach dem *gestreckt* exponentiellen KWW- und dem exponentiellen Debye-Gesetz. Ist der Streckparameter β_{KWW} gleich 1, dann fallen die Kurven zusammen.

Beim *heterogenen* Szenario geht man davon aus, dass jedes polare Molekül einzeln zwar nach dem Debye-Gesetz relaxiert, die Moleküle aber durch ihre etwas unterschiedliche Umgebung (vgl. Abschnitt 2.2.1) nicht alle die gleiche Zeitkonstante τ haben. Man nimmt also eine *Verteilung von Relaxationszeiten* $G(\ln \tau)$ an. Aus dieser Verteilung kann der Verlauf von $\varepsilon^*(\nu)$ berechnet werden:

$$\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon \int_0^\infty \frac{G(\ln \tau)}{1 + i2\pi\nu\tau} d\ln \tau \quad \text{mit} \quad \int_0^\infty G(\ln \tau) d\ln \tau = 1 \quad (2.30)$$

Durch eine solche Verteilung von Relaxationszeiten ergibt sich eine Verbreiterung des Peaks in ε'' . Das für das homogene Szenario vorgeschlagene KWW-Gesetz lässt sich auch durch eine Verteilung von Relaxationszeiten erklären, allerdings ist hierbei nur für $\beta_{\text{KWW}} = 1/2$ ein algebraischer Ausdruck möglich:

$$G(\ln \tau) = \left(-\frac{\tau}{4\pi\tau_{\text{KWW}}} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{-\tau}{4\tau_{\text{KWW}}}\right) \quad \text{mit} \quad \beta_{\text{KWW}} = \frac{1}{2} \quad (2.31)$$

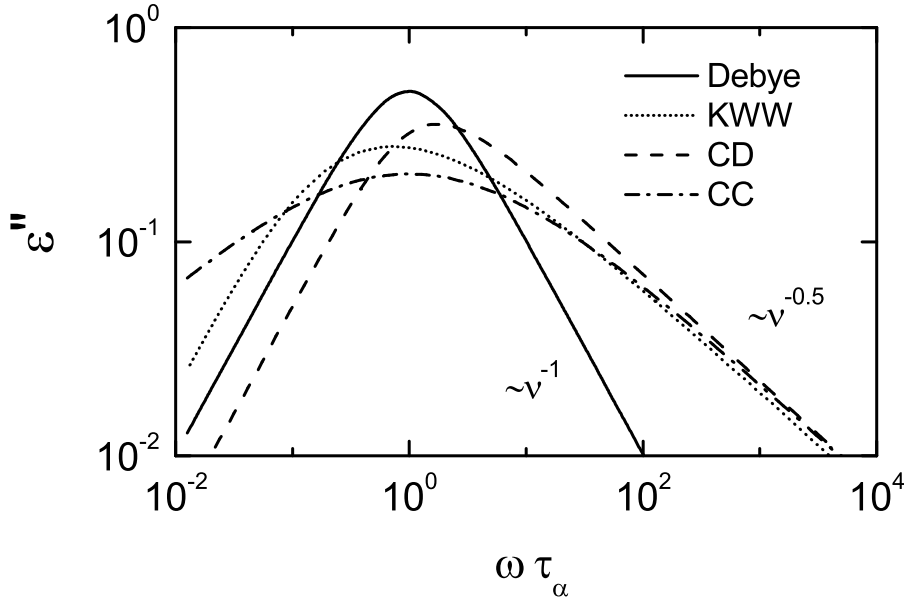


Abbildung 2.9: Vergleichende Darstellung verschiedener Modelle zur Beschreibung der Frequenzabhängigkeit der α -Relaxation bei angelegtem Wechselfeld. Die Frequenzabhängigkeiten von Debye- und KWW-Relaxation ergeben sich nach Laplace-Transformation der entsprechenden Kurven aus Abbildung 2.29. Zusätzlich eingezeichnet sind die Verläufe einer CD- und einer CC-Relaxation mit den jeweiligen Parametern $\beta_{CD} = 0.5$ bzw. $\alpha_{CC} = 0.5$. Allen Modellen liegt eine Relaxationsstärke von $\Delta\varepsilon = 1$ zugrunde.

Im Frequenzraum ergibt sich in diesem Fall mit der komplementären Fehlerfunktion $\text{erfc}(z) := 2/\sqrt{\pi} \int_z^\infty e^{-t^2} dt$:

$$\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left(-\frac{\pi}{i\omega\tau_{KWW}} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{1}{4i\omega\tau_{KWW}}\right) \text{erfc}\left(-\frac{1}{\sqrt{i\omega\tau_{KWW}}}\right) \quad (2.32)$$

Für alle anderen Werte $\beta_{KWW} \neq \frac{1}{2}$, 1 ist das KWW-Verhalten nur numerisch zu bestimmen. Unter anderem deshalb wurden auch andere Beschreibungen für gegenüber dem Debye-Verhalten verbreiterte Peaks im Frequenzraum entwickelt. Dabei wird Gleichung 2.21 so variiert, dass die rechte bzw. beide Flanken der doppeltlogarithmischen Darstellung von $\varepsilon''(\nu)$ eine geringere Steigung als ± 1 hat, der Peak also symmetrisch oder asymmetrisch verbreitert wird. Die allgemeinste Fassung ist dabei die *Havriliak-Negami* (HN)-Funktion [Havriliak 1966, 1967]:

$$\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (i2\pi\nu\tau_{HN})^{\alpha_{HN}})^{\beta_{HN}}} \quad (2.33)$$

Dabei ist α_{HN} die Steigung der linken Flanke und $-\alpha_{\text{HN}} \cdot \beta_{\text{HN}}$ die Steigung der rechten Flanke des Verlustmaximums⁽⁴⁾. Sie enthält als Spezialfälle die von Cole und Cole [1941] vorgeschlagene symmetrische Form ($\alpha_{\text{HN}} = \alpha_{\text{CC}}, \beta_{\text{HN}} = 1$) und die von Davidson und Cole [1950] vorgeschlagene asymmetrischen Form ($\alpha_{\text{HN}} = 1, \beta_{\text{HN}} = \beta_{\text{CD}}$):

$$\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{(1 + i2\pi\nu\tau_{\text{CD}})^{\beta_{\text{CD}}}} \quad \text{Cole-Davidson (CD)-Funktion} \quad (2.34)$$

$$\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + (i2\pi\nu\tau_{\text{CC}})^{\alpha_{\text{CC}}}} \quad \text{Cole-Cole (CC)-Funktion} \quad (2.35)$$

In Abbildung 2.9 ist der Verlauf von ε'' für das Debye-Gesetz, das Cole-Cole-Gesetz, das Cole-Davidson-Gesetz und das Kohlrausch-Williams-Watts-Gesetz verglichen. Es zeigt sich, dass bei den asymmetrisch verbreiterten Peaks die Position des Maximums verschoben ist und sich bei gleicher Steigung der Flanken die Form des Maximums zwischen CD und KWW unterscheidet. Der Peak bei CD ist weniger abgerundet.

2.3.2.2 Temperaturabhängigkeit

Für die Temperaturabhängigkeit der α -Relaxationszeit τ_α gelten die gleichen Gesetze wie für die in Abschnitt 2.2.2 beschriebene mechanische Relaxationszeit, das heißt die Messungen lassen sich also bei starken Gläsern beinahe mit einem Arrhenius-Gesetz und bei fragileren Gläsern meist gut mit einem Vogel-Fulcher-Tammann-Gesetz beschreiben.

In der Tat zeigt sich, dass die dielektrische α -Relaxation oft sehr gut mit der mechanischen Relaxation übereinstimmt, die dielektrische und die mechanische Relaxation also koppeln. Dies ist zuerst einmal verwunderlich, da bei dielektrischen Messungen die Rotationsbewegung der polaren Moleküle und bei mechanischen Messungen Translationsbewegung angeregt wird. Man nimmt aber an, dass durch sterische Behinderung die Moleküle erst drehen können, wenn die Nachbarmoleküle ein wenig zur Seite rücken und dadurch die nahezu gleiche Relaxationsdynamik für mechanische wie dielektrische Messungen zustande kommt. Außerdem kann die Kopplung durch weitere durch weitere Effekte wie z. B. Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder Wasserstoffbrückenbildung (Glycerin) erfolgen.

2.3.3 Hochfrequenzflanke und langsame β -Relaxation

Im Frequenzbereich 2-3 Dekaden oberhalb der α -Relaxation bis ca. 10^8 Hz weicht das Verhalten von $\varepsilon''(\nu)$ von einem Potenzgesetz an der rechten Flanke des α -Peaks ab. Je nach gemessener Substanz entsteht entweder eine Hochfrequenzflanke (Excess Wing),

⁽⁴⁾Häufig sind die Exponenten auch als $(1-\alpha)$ bzw. $(1-\beta)$ definiert, so auch in den Originalarbeiten von Cole und Cole [1941] und Davidson und Cole [1950]. Havriliak [1966] verwendet in der Originalarbeit die gemischte Form $(1-\alpha)$ und β . Der Übersichtlichkeit wegen verwende ich als Parameter immer α und β direkt, unabhängig von der in der jeweiligen Originalarbeit verwendeten Form.

also ein zweites Potenzgesetz mit betragsmäßig geringerer Steigung, oder ein zweiter meist sehr breiter Peak (slow- β -peak). Aufgrund dieser Beobachtung wurde von Kudlik *et al.* [1999] die Einteilung der Glasbildner in *Typ A* (zeigen Excess Wing) und *Typ B* (zeigen slow β) vorgeschlagen [Kudlik *et al.* 1995].

Als Ursache der slow- β -Relaxation in Typ-B-Systemen wurde lange intramolekulare Moden, z. B. die Anregung polarer Seitengruppen in größeren Molekülen, angenommen. Dies scheint zunächst einmal vernünftig, da sie insbesondere bei Polymeren und anderen großen Molekülen mit größeren Seitengruppen sehr deutlich und manchmal sogar die α -Relaxation dominierend auftritt. Allerdings sollte dann die Relaxationszeit verglichen mit der α -Relaxationszeit sehr stark von der Größe der Seitengruppe verglichen mit der Gesamtgröße des Moleküls abhängen. Dies ist aber nicht immer der Fall.

Johari und Goldstein [1970] konnten hingegen Zeigen, dass es auch in einfach aufgebauten Molekülen eine β -Relaxation gibt (*Johari-Goldstein- β -Relaxation*), die unabhängig von Seitengruppen auftritt, also eine intrinsische Eigenschaft von unterkühlten Flüssigkeiten und Gläsern zu sein scheint. Johari und Goldstein schlagen als Erklärung dieses Phänomens „*islands of mobility*“ vor. Es existieren lokal Bereiche, in denen einzelne Moleküle eine erhöhte Mobilität aufweisen und somit mit einer höheren Frequenz angeregt werden können.

Alternativ wurde von Stillinger [1995] ein Modell vorgeschlagen, bei dem *alle* Moleküle relaxieren, sich allerdings nur in einen stark eingeschränkten Raumwinkel-Bereich bewegen. Im Gegensatz zur α -Relaxation, bei der die Moleküle im Feld über einen großen Winkel gedreht werden, handelt es sich also nur um eine Kleinwinkelbewegung. Stillinger erklärt dies mit einer feinen Unterstruktur im verallgemeinerten Phasenraum, wobei die α -Relaxation den Übergang zwischen zwei Tiefen Minima darstellt, während die slow- β -Relaxation den Übergang zwischen zwei benachbarten Minima der Unterstruktur darstellt.

Für die Hochfrequenzflanke in Typ-A-Systemen existiert ebenfalls keine allgemein anerkannte Erklärung, obwohl sie schon früh in den Arbeiten von Davidson und Cole [1950, 1951] erwähnt wurden. Es existieren Ansätze wie z. B. das *Modell dynamisch korrelierter Domänen* [Chamberlin 1993, 1999] und auch das *Frustration-Limited-Domain-Modell* (FLD) [Kivelson *et al.* 1995] kann einen α -Prozeß mit Hochfrequenzflanke zumindest qualitativ reproduzieren. Schneider *et al.* [2000b] und Lunkenheimer *et al.* [2002] konnten allerdings mit Hilfe von Alterungsexperimenten (aging) zeigen (siehe auch Abschnitt 2.4), dass es sich beim Excess Wing offensichtlich um eine größtenteils unter der α -Relaxation versteckte Johari-Goldstein- β -Relaxation zu handeln scheint. Diese Anpassung der Hochfrequenzflanke mit einer zweiten Relaxation wurde bereits von Hofmann *et al.* [1994] als mögliche Erklärung vorgeschlagen, allerdings wurde auf Grund der Temperaturabhängigkeit $\tau(T)$ dieses Prozesses (kein Arrhenius-Verhalten sondern eher VFT-Gesetz) eine Interpretation als β -Relaxation ausgeschlossen. Dies wurde in zahlreichen Veröffentlichungen [Olsen 1998, León *et al.* 1999, León und Ngai 1999, Ngai *et al.* 2001] diskutiert (siehe Abbildung 2.10).

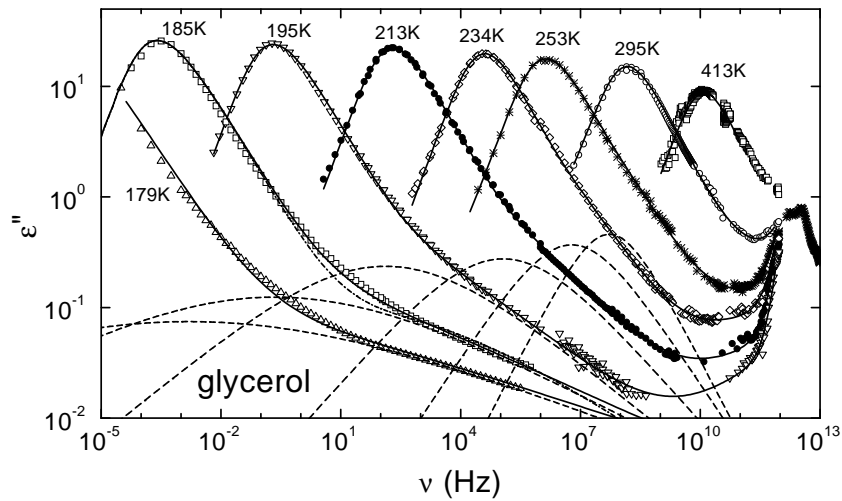


Abbildung 2.10: Dielektrisches Spektrum von Glycerin. Die durchgezogenen Linien sind Fits mit der Summe einer KWW- und einer Cole-Cole Funktion, die gestrichelten Linien zeigen nur die breite Cole-Cole-Funktion zur Anpassung der Hochfrequenzflanke (aus [Ngai *et al.* 2001]).

2.3.4 Schneller Prozess

Im Bereich zwischen der α -Relaxation (mit Hochfrequenzflanke bzw. slow- β) und dem Boson-Peak, also im Bereich einiger GHz, zeigt sich im dielektrischen Verlust ein Minimum (Abbildung 2.7). Für den Abfall der linken Flanke des Boson-Peaks zeigt sich dabei bei Infrarotmessungen und bei Licht- oder Neutronenstreuung ein Potenzgesetz $\varepsilon''(\nu) \sim \nu^n$ mit $n \geq 1$ [Strom *et al.* 1974, Strom und Taylor 1977, Cummins *et al.* 1997]. Zusammen mit der Hochfrequenzflanke sollte sich das Minimum mit folgendem Gesetz beschreiben lassen:

$$\varepsilon''(\nu) = c_b \nu^{-b} + c_n \nu^n \quad (2.36)$$

Es zeigt sich allerdings, dass dies nicht der Fall ist, sondern das Verlustspektrum flacher verläuft [Lunkenheimer *et al.* 1996, Cummins *et al.* 1997, Schneider *et al.* 1999]. Dies ist ein Indiz für einen zusätzlichen Prozess, der für das spektrale Gewicht in diesem Bereich verantwortlich ist. Dieser Prozess wurde häufig β -Prozess genannt. Um allerdings eine Verwechslung mit der Johari-Goldstein- β -Relaxation zu vermeiden, hat sich die Bezeichnung „schneller (β -) Prozess“ (fast (β -)process) durchgesetzt. Zur Erklärung dieses zusätzlichen Prozesses haben sich zwei Beschreibungen etabliert:

Konstanter Verlust (constant loss) Hierbei wird Gleichung 2.36 durch einen konstanten Beitrag additiv erweitert [Wong und Angell 1976, Boehm *et al.* 1987, Angell *et al.* 1993]. Tatsächlich wurden Indizien für einen solchen Untergrundverlust in verschiedenen (meist ionenleitenden) Glasbildnern gefunden [Cole und Tombari 1991, Lee *et al.* 1991, Ngai *et al.* 1992, Lim *et al.* 1993, Elliott 1994, Lunkenheimer *et al.* 1995, Cramer *et al.*

1995, Sidebottom *et al.* 1996, Ngai *et al.* 1997]. Für diesen Effekt wurde eine Reihe von Erklärungen, z. B. von Cole und Tombari [1991], Ngai *et al.* [1992, 1997], Elliott [1994], Cramer *et al.* [1995], Sidebottom *et al.* [1996] und Rinn *et al.* [1998] vorgeschlagen.

Diese konstante Erweiterung wird häufig auch mit einem zusätzlichen Potenzgesetz oberhalb des Minimums mit einem Exponenten von 0.3 kombiniert [Elliott 1994, Le Stanguennec und Elliott 1994, Cramer *et al.* 1995, Ngai *et al.* 1997]. Es ergibt sich demnach für den Bereich zwischen der α -Relaxation und dem Boson-Peak für einen Glasbildner mit Hochfrequenzflanke insgesamt:

$$\varepsilon''(\nu) = c_{\text{HN}} \nu^{-(\alpha_{\text{HN}} + \beta_{\text{HN}})} + c_b \nu^{-b} + \varepsilon_c'' + c_3 \nu^{0.3} + c_n \nu^n \quad (2.37)$$

Modenkopplungstheorie (MCT) Eine weitere Erklärung des schnellen β -Prozesses liefert die Modenkopplungstheorie (MCT) [Bengtzelius *et al.* 1984, Leutheusser 1984, Götze 1985]. Sie geht von einer mikroskopischen Beschreibung der Flüssigkeitsdynamik aus und liefert für die Autokorrelationsfunktion $\phi(t)$ der Dichtefluktuation eine Oszillator-Gleichung, in der der Dämpfungsterm selber wieder von $\phi(t)$ abhängt. Dadurch ergibt sich eine nichtlineare Rückkopplung. Eine detaillierte Beschreibung der MCT und ihrer Voraussagen findet sich in diversen Übersichtsartikeln [Götze und Sjögren 1992, Schilling 1994, Cummins 1999, Götze 1999].

Für den Bereich des Minimums in $\varepsilon''(\nu)$ bei einigen GHz wird von der idealisierten MCT ein Zusatzbeitrag vorhergesagt, mit dem sich der Verlauf von $\varepsilon''(\nu)$ näherungsweise folgendermaßen beschreiben lässt:

$$\varepsilon''(\nu) = \frac{\varepsilon_{\min}''}{a+b} \left[a \left(\frac{\nu}{\nu_{\min}} \right)^{-b} + b \left(\frac{\nu}{\nu_{\min}} \right)^a \right] \quad \text{mit} \quad \lambda = \frac{(\Gamma(1-a))^2}{\Gamma(1-2a)} = \frac{(\Gamma(1+b))^2}{\Gamma(1+2b)} \quad (2.38)$$

Hierbei sind a und $-b$ die Exponenten der Potenzgesetze ober- und unterhalb des Minimums. Sie sind allerdings nicht voneinander unabhängig sondern durch die Gammafunktion und den Exponentialparameter λ miteinander verknüpft.

Die MCT konnte mit Hilfe von Streumethoden [Knaak *et al.* 1988, Li *et al.* 1992a, Wuttke *et al.* 1994, Du *et al.* 1994] erfolgreich überprüft werden. Eine erste experimentelle Bestätigung mit Hilfe dielektrischer Messungen gelang Pimenov *et al.* [1996] und Lunkenheimer *et al.* [1996].

2.3.5 Bosonpeak

Als weiteres typisches Phänomen im Verlustspektrum von Glasbildnern zeigt sich im Terahertz-Bereich der in Abschnitt 2.3.4 schon erwähnte Bosonpeak. Er wurde schon in vielen unterschiedlichen Substanzen mit einer Vielzahl von Messmethoden nachgewiesen [Angell *et al.* 1969, Strom *et al.* 1974, Sinclair 1985, Wuttke *et al.* 1998, Cummins *et al.* 1993, 1997, Sokolov *et al.* 1993, 1996, Schneider *et al.* 1998, 1999]. Zur Erklärung dieses Phänomens wurden zahlreiche Vorschläge gemacht, unter anderem das „*soft potential*

model‘ [Karpov *et al.* 1983a, b, Buchenau *et al.* 1992], das Modell lokalisierter Phononen [Elliott 1992, Malinovsky *et al.* 1987] und ein Modell gekoppelter harmonischer Oszillatoren mit einer Verteilung von Federkonstanten [Schirmacher *et al.* 1998].

Von Lunkenheimer und Loidl [2002a, 2006] wurde die Form dieses Maximums für ein kanonisches Glas (Glyzerin) mit dem plastischen Kristall Ortho-Carboran (orientierungsungeordnetes Gals) verglichen, und dabei eine Interpretation des Boson-Peaks als Phononen (Gitterschwingungen) vorgeschlagen. Diese Moden sind allerdings auf Grund der fehlenden langreichweitigen Ordnung im kanonischen Glas stark ausgeschmiert. Das breite Maximum reflektiert dabei die gesamte vibratorische Zustandsdichte. Im plastischen Kristall (langreichweitige Ordnung der Molekülschwerpunkte) hat dagegen die Zustandsdichte eine nach dem Debye-Modell eine obere Grenzfrequenz, oberhalb der sie sehr schnell abfällt. Dies führt zu einem stark asymmetrischen Boson-Peak bei Ortho-Carboran.

2.3.6 Infrarot-Absorption

Im mittleren und nahen Infrarotbereich treten oberhalb des Bosonpeaks scharfe Absorptionen auf. Im Allgemeinen können diese in Festkörpern durch optische Phononen oder interne Molekülschwingungen erklärt werden. In glasbildenden Substanzen treten allerdings keine scharfen Phononenresonanzen auf, so dass diese hier nicht als Ursache in Frage kommen. Es bleibt also die komplexe intramolekulare Dynamik, die für die Glasdynamik allerdings keine weitere Bedeutung hat und deshalb nicht weiter betrachtet wird.

2.4 Alterungseffekte an Gläsern

Unterhalb der Glastemperatur sind die Moleküle so langsam, dass sie Änderungen der Temperatur nicht mehr zeitnah durch Anpassen der Atompositionen im Konfigurationsraum folgen können. Sie fallen also je nach Kühlrate bei der entsprechenden Glastemperatur aus dem thermodynamischen Gleichgewicht. Betrachtet man eine Auftragung der Relaxationszeit τ gegen die inverse Temperatur ($1/T$ oder T_G/T), so knickt der Verlauf unterhalb der Glastemperatur ab und folgt nicht mehr dem VFT-Gesetz, sondern (bei einigermaßen konstanter Kühlrate) eher einem Arrhenius-Gesetz. In Abbildung 2.11 ist eine solche $\tau(T)$ -Kurve dargestellt. Hält man die temperaturabhängige Messung bei T_{age} an und misst isotherm die zeitabhängige Relaxationszeit $\tau(t)$, folgt die Kurve dem roten Pfeil, bis an dessen Spitze das thermodynamische Gleichgewicht erreicht ist. Diese zeitliche Änderung der Relaxationszeit (bzw. anderer den Zustand des Systems beschreibender Messgrößen) bei konstanter Temperatur unterhalb der Glastemperatur wird als physikalische Alterung (physical aging) bezeichnet.

2.4.1 Die fiktive Temperatur und daraus abgeleitete Theoretische Konzepte

Das von Tool [1946] eingeführte Konzept der *fiktiven Temperatur* trägt fundamental zum Verständnis der Alterung jenseits des thermodynamischen Gleichgewichts bei. Sie ist definiert als die Temperatur im Gleichgewichtszustand $T_f(T_{\text{age}}, t)$, bei der die strukturelle Anordnung des Systems gleich ist wie im Nichtgleichgewichtszustand bei (T_{age}) zum Zeitpunkt t . Am einfachsten ist die Definition an Hand der Abbildung 2.11 zu verstehen. Jede beobachtbare Messgröße $p(T_{\text{age}}, t)$ (für *Property*) einer Messung im *Nichtgleichgewicht* lässt sich also für $T = T_f(T_{\text{age}}, t)$ mit einer entsprechenden Projektion (im Fall der in Abbildung 2.11 verwendeten Relaxationszeit τ mit Hilfe einer Arrheniuskurve) mit einer Messung von $p(T)_{\text{eq}}$ im *Gleichgewicht* verbinden (siehe z. B. [Scherer 1992], Kap. 9). In Abbildung 2.11 kann also zu jedem Punkt des roten Pfeils ein entsprechender blauer Punkt auf der Gleichgewichtskurve für $\tau(T)$ gefunden werden, bei der das

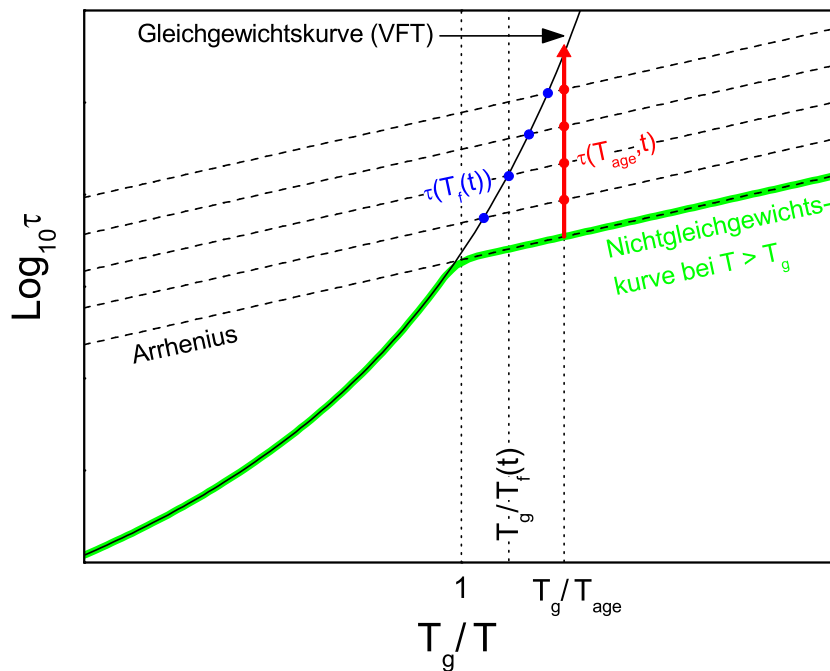


Abbildung 2.11: Konzept der fiktiven Temperatur [Tool 1946] anhand des Angell-Plots: Die grüne Kurve stellt eine idealisierte $\tau(T)$ -Messkurve bei konstanter Kühlrate dar. Unterhalb T_G wird die Temperatur bei T_{age} stabilisiert. Das zeitabhängige $\tau(t)$ folgt dann dem roten Pfeil in Richtung der Gleichgewichtskurve. Die blauen Punkte stellen die Projektion von $\tau(t)$ zu verschiedenen Zeiten (rote Punkte) auf die Gleichgewichtskurve (schwarz) dar. Die zugehörige fiktive Temperatur $T_f(t)$ ist dann die Gleichgewichtstemperatur mit gleicher struktureller Anordnung. Hat $\tau(t)$ die Gleichgewichtskurve erreicht ist $T_f(t)$ gleich T_{age}

System den gleichen *strukturellen* Zustand besitzt. Die zugehörige fiktive Temperatur $T_f(t)$ ist dann an der Temperaturachse ablesbar. Wird bei der Alterung bei T_{age} für die Messgröße $p(T_{\text{age}}, t)$ die Gleichgewichtskurve $p_{\text{eq}}(T)$ erreicht ist $T_f(t)$ gleich T_{age} .

Während der physikalischen Alterung nach einem schnellen Temperatursprung von $T \geq T_G$ nach $T_{\text{age}} < T_G$ durchläuft das System also alle fiktiven Temperaturen zwischen T_G und T_{age} bzw. die entsprechenden strukturellen Zustände. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die *fiktive* Temperatur gleich der *tatsächlichen* Temperatur. Um diesen Vorgang quantitativ zu beschreiben hat Tool [1946] eine Differentialgleichung für die fiktive Temperatur aufgestellt:

$$\frac{dT_f}{dt} = K_T (T - T_f) \quad (2.39)$$

Hierbei ist K_T indirekt proportional zur Viskosität bei der Temperatur T , und wird zunächst nach einem Vorschlag von [Twyman 1917] als $K_T = K e^{T/k}$ (k Twynmans Konstante, K Wert von K_T bei $T = 0$) angenommen. Der Faktor $T - T_f$ impliziert, dass das System umso schneller ins Gleichgewicht strebt, je weiter es davon entfernt ist. Die Größe K_T erfasst die Abhängigkeit von der Beweglichkeit der Teilchen. Gleichung 2.39 berücksichtigt allerdings zunächst noch nicht den Einfluss der fiktiven Temperatur auf die Viskosität. Deshalb wird folgender abgewandelter Ansatz verwendet:

$$K_T = K e^{T/g} e^{T_f/h} \quad (2.40)$$

Insgesamt ergibt sich als Ansatz für das Erreichen des Gleichgewichts folgende Differentialgleichung:

$$\frac{dT_f}{dt} = K e^{T/g} e^{T_f/h} (T - T_f) \quad (2.41)$$

Zur Herleitung dieser Gleichung ist allerdings die Annahme eines einfachen exponentiellen Relaxations-Mechanismus notwendig. Dies ist aber üblicherweise nicht der Fall, die meisten Gläser zeigen ein komplexes nichtexponentielles Relaxationsverhalten [Narayanaswamy 1971], weshalb Gleichung 2.41 das reale Verhalten von Gläsern unterhalb der Glastemperatur nicht richtig erfasst. Narayanaswamy [1971] schlägt deshalb ein deutlich komplizierteres Modell vor, mit dem bei einer beliebigen Abfolge von Temperaturänderungen die Änderung der Eigenschaften des Systems beschrieben werden können. Zunächst einmal geht er davon aus, dass die fiktive Temperatur keine einfache Größe ist, die das gesamte System beschreibt. Er macht dies an einem Experiment von Ritland [1956] fest. Dabei wurde ein Borsilikat-Glas mit zwei unterschiedlichen Temperatur-Zyklen in einen Zustand gebracht, bei dem der Brechungsindex gleich ist. Die elektrische Leitfähigkeit war dabei allerdings nicht gleich. Narayanaswamy schließt daraus, dass es für beide Eigenschaften eine unterschiedliche fiktive Temperatur geben muss, also ein $T_{f\text{Br}}$ für den Brechungsindex und ein $T_{f\text{Lf}}$ für die Leitfähigkeit. Deshalb verwendet er zur Beschreibung des Systems bezüglich einer beliebigen Messgröße p die dazugehörige fiktive

Temperatur T_{fp} . Zunächst wird die Antwort der Messgröße p auf einen schnellen Temperaturschritt von T_1 auf T_2 formal als Antwortfunktion aufgestellt, die zur Zeit $t = 0$ gleich 1 ist und für $t \rightarrow \infty$ zu 0 wird:

$$M_p^*(t, \Delta T) = \frac{p - p_{2,\infty}}{p_{2,0} - p_{2,\infty}} = \frac{T_{fp} - T_2}{T_1 - T_2} \quad (2.42)$$

Für infinitesimale Temperaturänderungen kann man die Funktion als nur von der Zeit abhängig betrachten ($M_p(t) = M_p^*(t, \Delta T)_{\delta T \rightarrow 0}$). Dabei wird eine reduzierte Zeit ξ anstelle der Zeit t verwendet, um Änderungen sowohl der realen als auch der fiktiven Temperatur zu erfassen.

$$M_p(\xi) = \frac{p - p_{2,\infty}}{p_{2,0} - p_{2,\infty}} = \frac{T_{fp} - T_2}{T_1 - T_2} \quad (2.43)$$

Für diese Antwortfunktion muss angenommen werden, dass der Zusammenhang zwischen der Rückstellkraft und der daraus resultierenden Bewegung linear sein muss. Wenn dies der Fall ist kann die Antwort auf eine Folge von kleinen Temperaturschritten mit dem Superpositionsprinzip aufsummiert bzw. integriert werden.

$$p(t) - p(0) = p(0)\alpha_{p1}(T - T_0) - p(0)\alpha_{ps} \int_0^\xi M_p(\xi - \xi') \frac{dT}{d\xi'} d\xi' \quad (2.44)$$

Die Parameter α_{p1} und α_{ps} sind dabei auf die Steigungen der $p(T)$ -Kurve im Bereich der Flüssigkeit (α_{p1}) und im Glas (α_{pg}) zurückzuführen. Im Bereich von T_g findet ein Übergang zwischen den Steigungen statt. $\alpha_{ps} := \alpha_{p1} - \alpha_{pg}$ ist nun der Anteil der $p(T)$ -Steigung, der durch die Änderung der *Struktur* verursacht wird. Der durch *Temperaturänderungen* hervorgerufene Anteil ist α_{pg} , da tief im Glaszustand keine strukturelle Änderung mehr stattfindet. Dabei muss der Verlauf von $p(T)$ nahe dem Glasübergang sowohl in der Flüssigkeit als auch im Glas als linear angenommen werden. Für die reduzierte Zeit ξ wird ein komplizierter Ausdruck von T und T_{fp} verwendet, in den Aktivierungsenergien für die Reaktion auf Temperaturänderungen (im Glaszustand) H_{pg} und strukturelle Änderungen H_{ps} eingehen.

Moynihan *et al.* [1976] haben davon ausgehend eine Beschreibung der Zeitabhängigkeit von T_f hergeleitet, die nichtexponentielle Relaxation berücksichtigt. Sie berechnen den Fall einer Verteilung von Relaxationszeiten $G(\ln \tau)$ (siehe Abschnitt 2.3.2.1), die im Gleichgewicht zu einer Relaxation mit dem KWW-Gesetz führen würde. Damit erhält man eine zeitabhängige Relaxationsfunktion

$$\phi(t - t_1, t) = \exp \left[- \left(\int_0^\xi dt' / \tau_0 \right)^\beta \right] \quad (2.45)$$

mit der Relaxationszeit

$$\tau_0 = A \exp \left(\frac{x \Delta H^*}{RT} + \frac{(1 - x) \Delta H^*}{RT_f} \right). \quad (2.46)$$

Die Größen A , $x \in [0, 1]$ (Nichtlinearitäts-Parameter) und ΔH^* (effektive Aktivierungsenergie) sind dabei Konstanten, R ist die allgemeine Gaskonstante. Die zeitliche Verlauf der fiktiven Temperatur ergibt sich dann als

$$T_f(t) = T_0 + \Delta T[1 - \phi(t - t_1, t)]. \quad (2.47)$$

Die Annahme, dass ΔH^* konstant und gleich für alle Relaxationszeiten im System ist, impliziert dabei, dass im untersuchten Temperaturbereich die Relaxationszeit einem Arrhenius-Gesetz folgt, also kein VFT-Verhalten zeigt. Außerdem muss die Verteilung von Relaxationszeiten $G(\ln \tau)$ temperaturunabhängig sein. Dies gilt auch für den Formalismus von Narayanaswamy [1971]. Die resultierenden Gleichungen sind im Allgemeinen nicht leicht zu lösen, da $T_f(t)$ letztlich wieder von $T_f(t)$ abhängt. Dies erschwert die Integration erheblich. In der Literatur finden sich zahlreiche Veröffentlichungen, in denen diese Verfahren zur Auswertung angewandt wurde, und die in einem Übersichtsartikel von Hodge [1994] zusammengetragen wurden. Auch weitere darin nicht enthaltene Messungen konnten mit dieser Methode erfolgreich beschrieben werden [Pimenov 1997, Olsen *et al.* 1998].

2.4.2 Zeitabhängiges KWW-Gesetz und seine Modifikation

Die Beschreibung zeitabhängiger Messungen mit dem Formalismus von Tool, Narayanaswamy und Moynihan ist damit äußerst kompliziert und die Notwendigkeit von thermisch aktiviertem Verhalten (Arrhenius-Verhalten) schränkt die Verwendung zusätzlich ein. Zudem ist eine Interpretation der resultierenden Parameter schwierig. Insbesondere für den Nichtlinearitäts-Parameter x ist die physikalische Bedeutung unklar.

Da das physikalische Altern von der strukturellen Dynamik des Systems bestimmt wird, wäre eine Beschreibung wünschenswert, bei der alle verwendeten Parameter mit den üblicherweise verwendeten Größen zur Beschreibung eben dieser Dynamik in Zusammenhang gebracht werden können. Die Relaxationsdynamik in Gläsern wird dabei häufig mit spektroskopischen Methoden untersucht. Bei all diesen Messungen, sei es z. B. mechanische oder dielektrische Spektroskopie, Lichtstreuung oder Neutronenstreuung, wird die Position und die Form der α -Relaxation als wichtigstes Ergebnis zur Charakterisierung der strukturellen Dynamik angenommen. Sie wird üblicherweise mit ihrer Relaxationszeit τ , sowie α und/oder β zur Parametrisierung der Abweichung von einer Debye-Relaxation (siehe Abschnitt 2.3.2.1) beschrieben.

Diese Abweichung von einer einfachen Debye-Relaxation ist eine Folge der Heterogenität der Umgebung verschiedener Moleküle im Glas, die zu einer Verteilung von Relaxationszeiten führt. Die Parameter α und β sind somit indirekt ein Maß für die Heterogenität des Glases: Je stärker die Abweichung vom Debye-Verhalten, desto weiter sind die Relaxationszeiten verteilt. Die Art der Verteilung bestimmt dabei, ob eine Beschreibung der frequenzabhängigen Spektren am besten mit einem Cole-Cole⁽⁵⁾,

⁽⁵⁾ α_{CC} , symmetrische Verbreiterung

einem Cole-Davidson-⁽⁶⁾, einem Havriliak-Negami-⁽⁷⁾ oder Kohlrausch-Williams-Watts-Gesetz⁽⁸⁾ beschrieben werden kann. Meist wird bei der α -Relaxation ein CD- oder ein KWW-Gesetz verwendet. In diesem Fall sollte also β_{KWW} bzw. β_{CD} die Heterogenität des Systems widerspiegeln, während τ_α (bzw. die *mittlere* Relaxationszeit $\langle\tau_\alpha\rangle$) die typische Reaktionsgeschwindigkeit des Systems auf Störungen bestimmt.

Bei der physikalischen Alterung findet nach dem schnellen Abkühlen des Glases auf T_{age} und dem damit verbundenen Fallen aus dem thermodynamischen Gleichgewicht auch ein Relaxationsprozess statt: Die Moleküle sind noch nicht in der für T_{age} „idealen“ Konfiguration, die Position der Moleküle kann also als angeregter (bzw. „ausgelenkter“) Zustand angesehen werden, aus dem sich das System in Richtung des Grundzustandes bewegt. Es erscheint dabei logisch, dass die Geschwindigkeit dieser *strukturellen* Relaxation eben gerade von der Relaxationszeit des Glases bestimmt wird. Sind die Relaxationszeiten dabei verteilt, sollte sich eine entsprechende Verteilung auch bei der Geschwindigkeit ergeben, mit der die Moleküle dem „Idealzustand“ entgegenstreben.

Wenn nun also *zeitabhängig* eine Eigenschaft $p(t)$ nach schnellem Abkühlen zur dann konstanten Temperatur T_{age} gemessen wird, sollte es eine zeitabhängige Beschreibung des Relaxationsprozesses geben, die einer entsprechenden *frequenzabhängigen* Beschreibung mit verteilten Relaxationszeiten bei einer spektroskopischen Gleichgewichtsmessung entspricht. Dies ist im Fall einer KWW-Relaxation besonders einfach, da diese in der Zeitabhängigkeit einfach einer *gestreckt exponentiellen* Relaxation entspricht:

$$p(t_{\text{age}}) = (p_{\text{st}} - p_{\text{eq}}) \exp \left[- \left(\frac{t_{\text{age}}}{\tau_{\text{age}}} \right)^{\beta_{\text{age}}} \right] + p_{\text{eq}} \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} p_{\text{st}} &:= p(t_{\text{age}} = 0) \\ p_{\text{eq}} &:= p(t_{\text{age}} \rightarrow \infty) \end{aligned} \quad (2.48)$$

Dies entspricht im Frequenzraum einer Anpassung mit dem frequenzabhängigen KWW-Gesetz mit den Parametern τ_α und β_{KWW} ⁽⁹⁾.

Gleichung 2.48 beschreibt die Zeitabhängigkeit der Messgröße in der Regel recht gut [Rüdisser *et al.* 1997, Pimenov 1997, Leheny und Nagel 1998, Grigera 1999, Schneider *et al.* 2000b, Yardimci 2006, Lunkenheimer *et al.* 2006]. Es zeigt sich allerdings bei einer genaueren Betrachtung der Parameter, dass diese nicht sehr gut zu den Werten für Messungen im thermodynamischen Gleichgewicht passen. So sollte ja eigentlich der Parameter β in Anlehnung an das heterogene Szenario mit der Verteilung der Relaxationszeiten zusammenhängen. Das bedeutet dann, dass in der gleichen Probe die Verbreiterung der Verlust-Peaks (kein Debye-Verhalten) die gleiche Ursache haben sollte, die auch für das Strecken des exponentiellen Verhaltens in zeitabhängigen Alterungsmessungen verantwortlich ist. Man sollte also erwarten, dass der die Heterogenität beschreibende

⁽⁶⁾ β_{CD} , asymmetrische Verbreiterung zur HF-Seite der Relaxation

⁽⁷⁾ α_{HN} , β_{HN} , symmetrische bzw. asymmetrische Verbreiterung

⁽⁸⁾ β_{KWW} , asymmetrische Verbreiterung zur HF-Seite der Relaxation, andere Form als bei CD

⁽⁹⁾ Im Fall einer Relaxation, die im Frequenzraum eher mit einer CD-Funktion zu beschreiben ist, wäre eine Verwendung der zeitabhängigen Variante der CD-Funktion wünschenswert. Diese ist aber nicht analytisch lösbar, ähnlich der frequenzabhängigen KWW-Funktion.

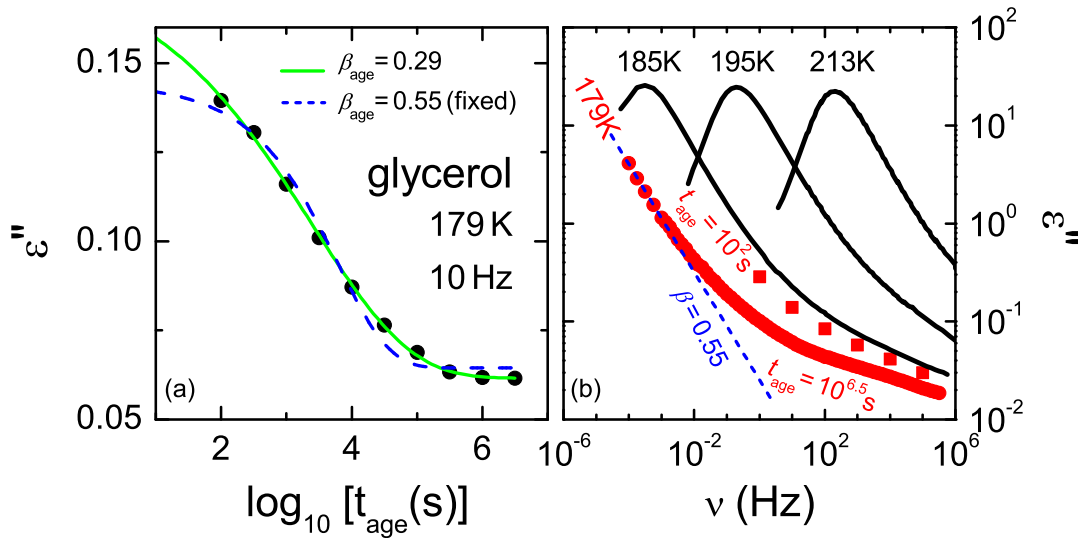


Abbildung 2.12: Vergleich der Bestimmung von β aus frequenzabhängiger Messung (b) und der Zeitabhängigkeit bei physikalischem Altern (a) mit Hilfe des KWW-Gesetzes. Man erkennt eindeutig, dass eine Beschreibung mit dem gleichem β nicht möglich ist. (nach [Lunkenheimer *et al.* 2005])

Parameter β aus dem Alterungsexperiment mit extrapolierten Parametern aus Gleichgewichtsmessungen übereinstimmt.

Führt man diese Analyse an den in [Schneider *et al.* 2000b] veröffentlichten Daten an Glycerin durch, ergibt sich $\beta_{\text{age}} \approx 0,29$, während die verbreiterten Verlust-Peaks eine rechte Flanke mit Steigung $\beta_{\text{KWW}} \hat{=} \beta_{\text{CD}} \approx 0,55$ aufweisen (siehe Abb. 2.12). Dieses abweichende Verhalten wurde auch schon von Leheny und Nagel [1998] festgestellt.

Das gleiche Problem tritt auch bei der Relaxationszeit τ des Systems auf, die ja die Relaxationsdynamik beschreibt. Da man die Relaxationszeiten $\tau_{\alpha}(T)$ mit Hilfe des Vogel-Fulcher-Tammann Gesetzes recht gut zu Temperaturen etwas unter T_G extrapolieren kann, ist gut zu erkennen, dass die Relaxationszeiten τ_{age} zu niedrig ausfallen. Dies ist in diesem Fall nicht mit der üblichen Abweichung der Relaxationszeiten vom VFT-Gesetz unterhalb der Glastemperatur (siehe Abb. 2.11) zu erklären, da diese ja durch das Herausfallen aus dem thermodynamischen Gleichgewicht entsteht. Bei der physikalischen Alterung nähert sich aber das System dem thermodynamische Gleichgewicht an und es wird im besten Fall auch erreicht. Ein Nichtgleichgewichtseffekt ist also zur Erklärung nicht geeignet.

Dieses Verhalten kann man allerdings dann gut verstehen, wenn man sich in Erinnerung ruft, dass bei einem schnellen Temperatursprung zu $T_{\text{age}} < T_G$ das System nicht sofort die Konfiguration einnimmt, die es bei T_{age} eigentlich haben sollte. Da es aufgrund der sich unterhalb T_G rasch verlangsamenden Dynamik nicht mehr schnell die Konfiguration ändern kann, werden die Zustände für alle *fiktiven* Temperaturen $T_{\text{age}} < T_f < T_G$

durchlaufen, bevor der Gleichgewichtszustand erreicht wird. Dieses Konzept wurde wie schon in Abschnitt 2.4.1 beschrieben von Tool [1946] eingeführt.

Es ist dann plausibel anzunehmen, dass auch die Relaxationszeiten bzw. die *Relaxationsraten* $\nu_{\text{age}} = 1/2\pi\tau_{\text{age}}$ entsprechend passend zur fiktiven Temperatur durchlaufen werden. Anfangs (im Bereich $T_f \approx T_G$ bewegt sich das System schneller (höhere Rate, niedrigere Relaxationszeit), und kann sich damit in seiner Konfiguration schneller in Richtung des Gleichgewichtszustand bewegen. Je weiter man sich mit T_f von T_G entfernt, desto langsamer passt sich die Konfiguration an (ν_{age} wird klein, τ_{age} wird gross).

Will man diesen Effekt quantitativ beschreiben, ist die einfachste Idee eine Beschreibung der Zeitabhängigkeit der Relaxationszeit $\tau_{\text{age}}(t)$ oder der Relaxationsrate $\nu_{\text{age}}(t)$ mit einem KWW-Gesetz, also ein gestreckt exponentieller Anstieg ($\tau_{\text{age}}(t)$) oder Abfall ($\nu_{\text{age}}(t)$). Dabei ist zu beachten: Es ist tatsächlich ein Unterschied, welche der beiden Möglichkeiten zur Beschreibung man wählt. Man hat nun also zwei Möglichkeiten die Zeitabhängigkeit zu beschreiben:

$$\tau_{\text{age}}(t_{\text{age}}) = (\tau_{\text{st}} - \tau_{\text{eq}}) \exp \left[- \left(\frac{t_{\text{age}}}{\tau_{\text{age}}(t_{\text{age}})} \right)^{\beta_{\text{age}}} \right] + \tau_{\text{eq}} \quad (2.49)$$

$$\text{mit } \tau_{\text{st}} := \tau_{\text{age}}(t_{\text{age}} = 0) < \tau_{\text{eq}} := \tau_{\text{age}}(t_{\text{age}} \rightarrow \infty)$$

oder aber

$$\nu_{\text{age}}(t_{\text{age}}) = (\nu_{\text{st}} - \nu_{\text{eq}}) \exp \left[- \left(\frac{t_{\text{age}}}{1/2\pi\nu_{\text{age}}(t_{\text{age}})} \right)^{\beta_{\text{age}}} \right] + \nu_{\text{eq}} \quad (2.50)$$

$$\text{mit } \nu_{\text{st}} := \nu_{\text{age}}(t_{\text{age}} = 0) > \nu_{\text{eq}} := \nu_{\text{age}}(t_{\text{age}} \rightarrow \infty)$$

In beiden Fällen hat man eine Gleichung der Form $x(t) = f(x(t))$ die nicht analytisch zu lösen ist. Für jede Zeit t muss die Größe x sich so entwickeln, das die Gleichung erfüllt wird. Dieses Problem lässt sich iterativ lösen, wenn man eine Prozedur findet, mit der $f(x(t))$ gegen $x(t)$ konvergiert.

Dies wird in unserem Fall für die Relaxationsraten $\nu_{\text{age}}(t_{\text{age}})$ von einem kleinen BASIC Programm erledigt. Für jede Zeit t_{age} wird mit einem Startwert für $\nu_{\text{age}}(t_{\text{age}})|_{\text{Alt}}$ aus ν_{st} , ν_{eq} und β_{age} mit Hilfe der Gleichung 2.50 ein neuer Wert für $\nu_{\text{age}}(t_{\text{age}})|_{\text{Neu}}$ berechnet. Der neue Wert wird mit dem alten gemittelt wieder als neuer Startwert verwendet und noch einmal in die Gleichung eingesetzt. Dies geschieht so lange, bis sich Startwert und neuer Wert nicht mehr unterscheiden (genauer: $\delta\nu/\nu < 0.0001$, also eine Änderung um weniger als 0.01%), das Ergebnis also konvergiert. Verwendet man ohne Mittelung direkt den neuen Wert als Startwert für den nächsten Iterationsschritt, konvergiert der Wert bei unserer Methode nicht, sondern beginnt zwischen zwei Werten hin und her zu schwingen. Diese Iteration wird für alle Zeiten t_{age} durchgeführt. Man erhält aus den konvergierten Werten eine Funktion $\nu_{\text{age}}(t_{\text{age}})$.

Um nun tatsächlich Messdaten $p(\nu_{\text{age}}(t_{\text{age}}))$ beschreiben zu können, wird das Ergebnis $\nu_{\text{age}}(t_{\text{age}})$ für jede Zeit t_{age} in Gleichung 2.48 eingesetzt. Dafür wird die Iterationsmethode

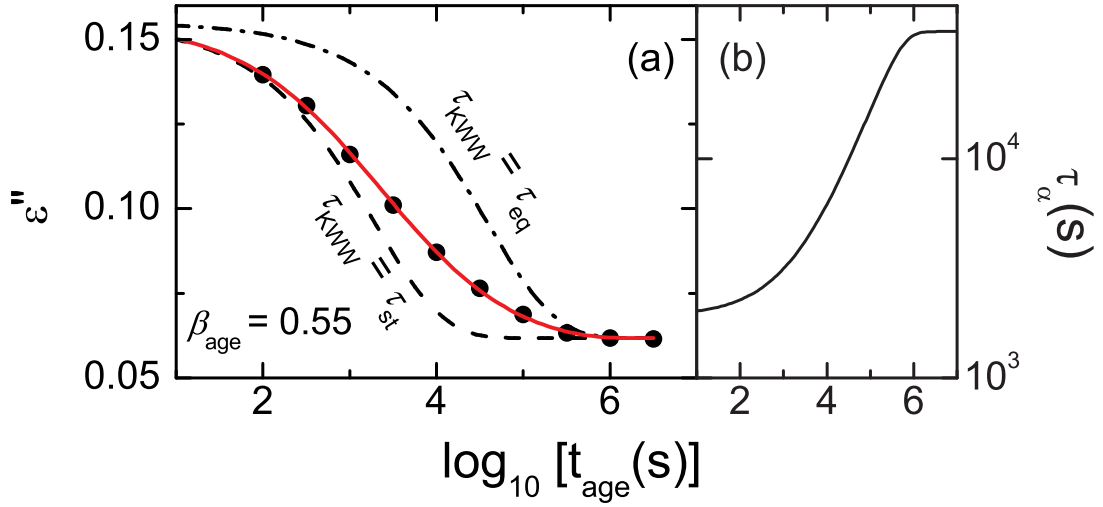


Abbildung 2.13: (a) Anpassung der in Abb. 2.12 gezeigten Messdaten von Glycerin mit dem modifizierten KWW-Gesetz für die Relaxationsrate $\nu_{\text{age}}(t_{\text{age}})$ nach der im Text beschriebenen Iterationsmethode. (b) Entwicklung der Relaxationszeit während der Alterung (nach [Lunkenheimer *et al.* 2005]).

zur Bestimmung von $p(\nu_{\text{age}}(t_{\text{age}}))$ anstelle der sonst üblichen analytischen Funktionsgleichung in ein Programm eingebaut, das mit dem Levenberg-Marquardt-Verfahren Daten anpassen kann. Dabei wird eine Messkurve $p(t_{\text{age}})$ mit den Parametern p_{st} , p_{eq} , ν_{st} , ν_{eq} und β_{age} angepasst, wobei in jedem Schritt der Anpassung wieder für alle Zeiten t_{age} die Iteration für $\nu_{\text{age}}(t_{\text{age}})$ ausgerechnet werden muss. In Abbildung 2.13(a) ist das Ergebnis dieser Anpassung für eine Messung des dielektrischen Verlustes $\varepsilon''(t_{\text{age}})$ an Glycerin bei 179 K und 10 Hz dargestellt. Dabei wurde der die Heterogenität beschreibende Parameter β_{age} auf 0.55 festgesetzt. Im Vergleich mit Abbildung 2.12 kann man erkennen, dass die Anpassung der Messung mit dieser Methode mit dem *richtigen* β ausgezeichnet funktioniert. Während der Messung ändert sich die Relaxationsrate mit der Zeit von ν_{st} zu ν_{eq} . Dabei folgt der Verlauf von $\varepsilon''(t_{\text{age}})$ zu Anfang dem klassischen KWW für ν_{st} (linke gestrichelte Kurve) und für grosse Zeiten dem klassischen KWW für ν_{eq} (rechte Kurve, Striche und Punkte). Mit $\tau = 1/2\pi\nu$ kann die Relaxationsrate $\nu_{\text{age}}(t_{\text{age}})$ in eine Relaxationszeit $\tau_{\text{age}}(t_{\text{age}})$ umgerechnet werden, die in Abbildung 2.13(b) dargestellt ist. Die Relaxationszeit steigt während der Alterung deutlich an, bis die Probe im thermodynamischen Gleichgewicht ist.

Alternativ zur Relaxationsrate kann die gleiche Prozedur auch mit den Relaxationszeiten $\tau_{\text{age}}(t_{\text{age}})$ und Gleichung 2.49 angewandt werden. Es ist dabei zu erwarten, dass es nicht dasselbe ist, ob man eine Funktion findet, die ν oder τ behandelt, da die Gleichung $x(t) = F(x(t))$ sicher nicht durch die gleiche Funktion $x(t)$ erfüllt wird wie $(1/x(t)) = F(1/x(t))$. In Abbildung 2.14 ist deshalb die Anpassung derselben Daten (Glycerin, 179 K, 10 Hz) sowohl mit Gleichung 2.50 als auch mit Gleichung 2.49 im Ver-

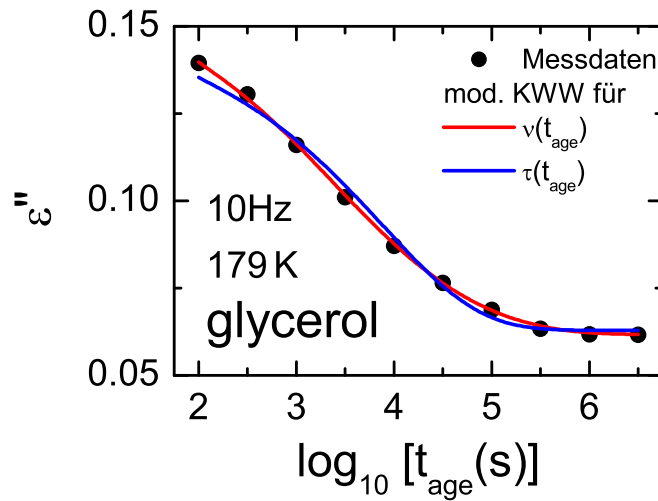


Abbildung 2.14: Anpassung der in Abb. 2.12 gezeigten Messdaten an Glyzerin mit dem modifizierten KWW-Gesetz für $\tau(t_{\text{age}})$ und $\nu(t_{\text{age}})$ im Vergleich. Man erkennt, dass die Anpassung mit der Relaxationsrate $\nu(t_{\text{age}})$ besser funktioniert. Hierbei wurde für den Breitenparameter in beiden Fällen der Gleichgewichtswert $\beta_{\text{age}} = 0.55$ verwendet.

gleich dargestellt. Im Großen und Ganzen ist auch mit dem modifizierten KWW-Gesetz für $\tau_{\text{age}}(t_{\text{age}})$ eine konsistente Beschreibung möglich, allerdings kann man im Vergleich erkennen, dass die Anpassung insgesamt doch deutlich weniger gut mit den Messwerten überein stimmt.

Warum allerdings die Beschreibung der Relaxation-*Rate* besser funktioniert als die Relaxation-*Zeit*, ist nicht ohne weiteres klar. Es zeigt sich allerdings auch im Vergleich der Anpassungsparameter ν_{eq} bzw. τ_{eq} , dass die Ergebnisse für die Anpassung der Rate mit dem modifizierten KWW-Gesetz besser zu den aus der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten im thermodynamischen Gleichgewicht erwarteten Werten passen (siehe Abbildung 4.27 in Abschnitt 4.2.5), als dies bei Anpassung mit einem modifizierten KWW für die Relaxationszeit der Fall ist.

Eine Analyse weiterer Messergebnisse an diversen Glasbildnern zur Überprüfung dieser neuen Methode zur Auswertung wird in Abschnitt 4.2 durchgeführt und ist auch in Veröffentlichungen eingeflossen [Lunkenheimer *et al.* 2005, 2006, Wehn *et al.* 2007].

3 Experimentelle Methoden

3.1 Heiz- und Kühlsysteme

Um die Entwicklung der verschiedenen Relaxationsprozesse temperaturabhängig zu untersuchen kommen mehrere Kühl- bzw. Heizsysteme in einem Temperaturbereich von 30 K bis 500 K zum Einsatz:

3.1.1 Geschlossenes Helium-Kühlsystem („Kaltkopf“) (15 K bis 320 K)

Dieser Aufbau der Fa. *CTI Cryogenics* arbeitet nach dem Prinzip einer Kältemaschine, wobei hochreines ^4He -Gas als Kühlmedium fungiert [CTI-Cryogenics 1989]. In einem externen Kompressor wird das Kühlgas komprimiert und die entstehende Wärmeenergie mittels einer Wasserkühlung oder eines großen Lüfters abgeführt. Das verdichtete Gas wird zum sogenannten „Kaltkopf“ geleitet, wo es durch einen zweistufigen Kolbenmechanismus adiabatisch entspannt wird. Die dabei verbrauchte Energie wird einem beheizbaren Kupferblock entzogen, an den die Probe mittels Wärmeleitpaste thermisch angekoppelt ist.

Um den Kupferblock und die Probe von der Umgebung zu isolieren wird über die Apparatur ein Strahlungsschild und ein gasdicht zu verschliessender Deckel gesetzt und im Raum zwischen Kaltkopf und Deckel mit einer Turbopumpe Vakuum erzeugt.

Die Temperatur wird durch PID-Regelung mithilfe eines Temperaturcontrollers (DRC-91C oder Modell 330) der Fa. *Lake Shore* gesteuert. Die geregelte Temperatur am mittels einer Manganin- oder Heizleiter-Spule beheizbaren Kupferblock und die Proben-temperatur werden mit Hilfe von Silizium-Dioden bzw. Platin-100 Sensoren gemessen.

3.1.2 Stickstoff-Durchfluss-Kryostat(100 K bis 600 K)

Das Heiz- Kühl-System Quatro der Fa. *Novocontrol* [Novocontrol 1995] arbeitet als Durchflusskryostat. In einem fahrbaren Dewar mit flüssigen Stickstoff wird mit einem Heizstab Überdruck erzeugt und über einen vakuumisolierten Metallschlauch an einer Heizung vorbei zum Probenraum geleitet. Damit können Temperaturen zwischen ca. 100 K und 600 K erreicht werden. Sowohl direkt an der Probe, als auch am Heizsystem befinden sich Platin-100 Temperatursensoren. Über einen PID-Regelkreis erfolgt nun die Einstellung der Gastemperatur in einer Weise, dass die jeweils gewünschte Proben-temperatur

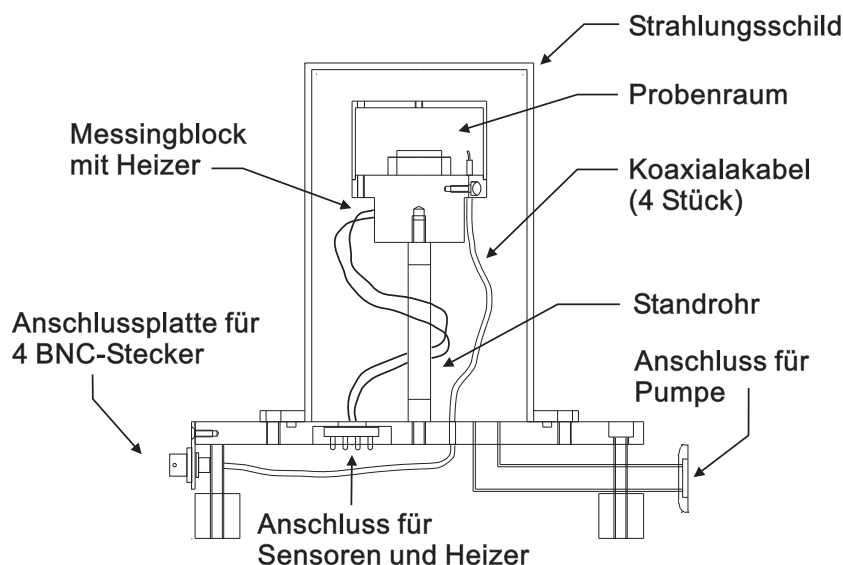


Abbildung 3.1: Selbstgebauter Ofen zur Messung bei niedrigen Frequenzen oberhalb Raumtemperatur.

erreicht wird. Mit einem zweiten PID-Regelkreis wird die Heizung im Dewar so geregelt, dass sich ein konstanter Überdruck von typischerweise 30 -100 mBar und damit ein konstanter Gasstrom einstellt.

Das Quatro-Kühlsystem erlaubt hohe Kühl- bzw. Heizraten von bis zu 50 K/min, wobei sich die Proben im gesamten untersuchten Temperaturbereich unter nahezu normalem Atmosphärendruck in Stickstoffgas befinden.

Ein weiterer Vorteil ist der modulare Aufbau des Kühlsystems, das eine Trennung des Heizsystems zur Erzeugung des Stickstoffstroms von Kryostat und Probenhalter ermöglicht und somit auch zum Temperieren selbstgebauter Apparaturen verwendet werden kann (siehe Abschnitte 3.2.2.2 und 3.2.3). Dabei wird aber der zweite PID-Regelkreis nicht verwendet sondern nur die Temperatur des Stickstoffstroms so von Hand gewählt, dass die gewünschte Probentemperatur erreicht wird.

3.1.3 Selbstgebauter Niederfrequenz-Ofen (300 K bis ca. 600 K)

Um Temperaturen über 300 K lange halten zu können wurde ein Ofen konstruiert (Abbildung 3.1). Die Probe wird mit einem Glimmerplättchen elektrisch isolierend auf einem massiven Kupferblock befestigt und ein Kupferdeckel darübergestülpt. Der Kupferblock ist nur mit einem dünnwandigen Edelstahl-Standrohr mit geringer Wärmeleitfähigkeit auf einer Bodenplatte befestigt. Über diese wird als Strahlungsschild eine Haube aus Stahl gesetzt, die mit einem O-Ring gegen die Platte abgedichtet ist. Alle Kabel und Anschlüsse sind vakuumdicht durch die Bodenplatte geführt, sodass der gesamte Ofenraum mit einer Vakuumpumpe evakuiert werden kann.

In den Kupferblock ist eine Heizpatrone der Fa. *Watlow* und ein Platin-100 Temperatursensor eingebaut um ihn mit einem Temperaturcontroller (*Lake Shore* DRC-91C oder Modell 330) zu heizen. Zum Kühlen werden die Verluste über Strahlung und die Wärmeleitung des Standrohrs verwendet.

Um grössere Kühlraten zu erzielen kann der evakuierte Ofenraum mit Stickstoffgas geflutet werden, durch Konvektion wird dann die Wärme sehr viel schneller an die Haube und damit die Umgebung abgegeben. Für eine gute Temperaturstabilisierung muss dann aber wieder abgepumpt werden.

3.1.4 Ofen für quasioptisches Spektrometer (270 K bis ca. 420 K)

Um im Submillimeter-Spektrometer Spektrometer (siehe 3.2.3) Temperaturen über 300 K zu erreichen wird ein Ofen verwendet. Er besteht aus einem massiven Messingrohr, einer Isolierschicht aus Gasbetonstein und einer Hülle aus einem doppelwandigen Metallrohr. Er ist vorne und hinten offen und wird lediglich durch zwei grosse Fenster aus Glimmer oder Mylar-Folie abgeschlossen. Das Messingrohr ist außen mit einem koaxialen Heizleiter umwickelt, der einen Widerstand von ca. 8Ω aufweist. In dem Rohr befindet sich ein Loch zur Aufnahme eines Temperatursensors. Mit einem Temperaturcontroller kann die Apparatur geheizt werden, wobei in diesem Fall aufgrund der benötigten Heizleistung und des nicht idealen Heizwiderstand (ideal sind etwa 50Ω) der Controller nicht direkt am Heizleiter angeschlossen ist sondern über eine Transistorschaltung den Strom eines gesonderten Laboernetzteils regelt.

In dem Messingrohr ist quer eine Wand mit Blende eingebaut vor der ein Schlitten zur Befestigung der Probe hin- und herlaufen kann. Die Probe wird entweder als Tablette gepresst in einem Metallring am Schlitten befestigt (feste Proben oder plastische Kristalle) oder in verschiedene Küvetten mit unterschiedlichen Dicken gefüllt (flüssige oder schmelzbare Proben). Bei festen Proben wird ein zweiter Temperatursensor möglichst nah an der Probe auf dem Schlitten befestigt, bei der Verwendung von Küvetten kann der Sensor auch mit der Spitze direkt in die flüssige Probe getaucht werden, wobei man es aber vermeiden sollte, dass er sich später im Strahlengang des Spektrometers befindet.

Um Temperaturen etwas unter Raumtemperatur zu erreichen wurde teilweise flüssiger Stickstoff mit einem Trichter durch ein Loch im äußeren Rohr in den porösen Gasbetonstein gegossen und dann gegengeheizt bis die gewünschte Temperatur im Inneren eingestellt war.

3.2 Breitbandige dielektrische Spektroskopie

Zur Messung der dielektrischen Antwortfunktion eines Glases wird ein breiter Frequenzumfang benötigt, da sich die Dynamik von Gläsern im Bereich von Mikrohertz bis Terahertz abspielt (Kapitel 2.1.1). Dieser enorme Bereich ist nur durch die Kombination

mehrerer Messmethoden abzudecken. Diese sind in Abbildung 3.2 mit ihren jeweiligen Frequenzbereichen dargestellt. Damit ist es prinzipiell möglich ein komplettes nahezu lückenloses Frequenzspektrum zu erhalten. Eine Einschränkung ergibt sich jedoch aufgrund des Auflösungsvermögens der Messgeräte insbesondere an den Frequenzrändern und durch Limitierungen durch die Probenpräparation.

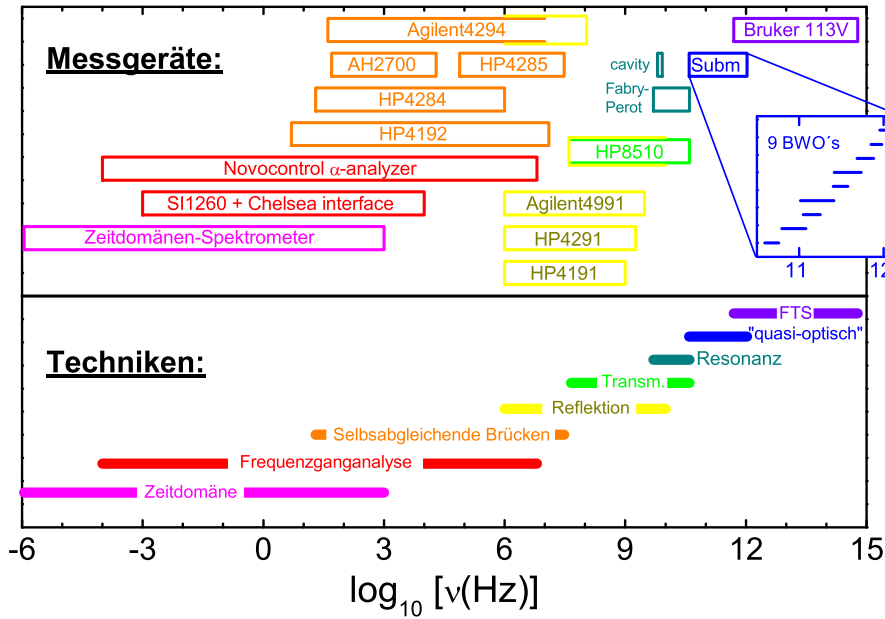


Abbildung 3.2: Übersicht über die in dieser Arbeit verwandten Apparaturen und deren Messtechniken mit ihren jeweiligen Frequenzbereichen (nach Lunkenheimer [1999]).

3.2.1 Niederfrequenz-Techniken

3.2.1.1 Probenpräparation

Zur Messung der dielektrischen Eigenschaften einer Probe bei Frequenzen unter 10 MHz wird prinzipiell immer Strom und Spannung an einem Plattenkondensator gemessen, dessen Zwischenraum mit dem Probenmaterial gefüllt ist. Um aus den Messgrößen die Probeneigenschaften zu berechnen benötigt man die *geometrische Kapazität* C_{geo} , also die Kapazität eines leeren Kondensators gleicher Geometrie (Kondensatorfläche A und dem Plattenabstand d):

$$C_{\text{geo}} = \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \quad (3.1)$$

Zur Messung flüssiger Proben wird ein Edelstahl-Flüssigkeitskondensator verwendet. Er besteht aus einem Edelstahltopf mit kreisförmiger Grundfläche, in das ein Teflonring

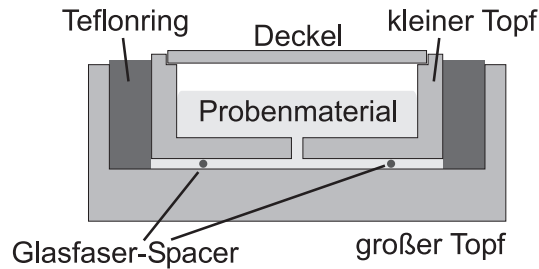


Abbildung 3.3: Edelstahlkondensator zur Messung von Flüssigkeiten bei niedrigen Frequenzen

als Abstandshalter gesetzt ist. Auf den Boden des Topfes werden Glasfaser-Spacer mit $50\text{--}100\mu\text{m}$ Durchmesser gelegt, die den Kondensator-Plattenabstand d bestimmen. In das Innere des Topfes werden dann einige Tropfen der zu messenden Flüssigkeit gegeben, bei Proben mit Schmelzpunkt über Raumtemperatur wird die Substanz direkt im Kondensator mit einem Heissluftfön aufgeschmolzen. In den Raum innerhalb des Teflonrings wird dann ein kleinerer Topf gesetzt. Durch ein Loch in seinem Boden kann überschüssiges Probenmaterial aus dem Zwischenraum in den kleinen Topf entweichen und dient dort gleichzeitig als Reservoir zur Kompensation von Ausdehnungseffekten. Durch eine solche Anordnung werden geometrische Kapazitäten bis zu 50 pF erreicht.

An den inneren und äußeren Edelstahltopf werden kurze Stücke Kupferlackdraht gelötet mit denen der Kondensator an die Messleitungen im verwendeten Heiz-/Kühlsystem angeschlossen wird. Ausserdem wird an den Kondensator ein Probensensor mit Wärmeleitpaste so befestigt, dass eine gute Thermalisierung erreicht wird.

3.2.1.2 Frequenzganganalyse (Novocontrol α -Analyzer)

Im Frequenzbereich von $30\mu\text{Hz} < \nu < 3\text{ MHz}$ werden so genannte Frequenzgang-Analysatoren eingesetzt. Dabei wird für jede zu messende Frequenz eine hochpräzise Wechselspannung erzeugt, die nach einer Verstärkung an die Probe angelegt wird. Der dadurch hervorgerufenen Strom und die Phasenverschiebung werden nach einem selbstabgleichenden Strom-Spannungswandler detektiert (s. Abbildung 3.4) [Novocontrol 1998]. Die daraus resultierende komplexe Probenimpedanz Z^* liefert schließlich die komplexe Permittivität (s. Anhang A.1).

Um eine noch bessere Auflösung zu erreichen wird zusätzlich eine Vergleichsmessung mit einem Referenzkondensator gleicher Größenordnung durchgeführt. Dadurch verdoppelt sich allerdings die Messzeit ($t = 6/\nu$), so dass die Aufnahme eines Spektrums von 10^{-4} Hz bis 10^6 Hz bei vier Frequenzen pro Dekade insgesamt einen Zeitraum von 41 Stunden beansprucht. Der Vorteil des eingesetzten α -Analyzers gegenüber anderen Messgeräten für diesen Frequenzbereich liegt jedoch neben dem größeren Frequenzbereich vor allem in einem wesentlich besseren Auflösungsvermögen. Bei optimalen Messbedingungen liegt die untere Grenze bei $\tan(\delta) = 10^{-5}$ [Novocontrol 1998] und damit

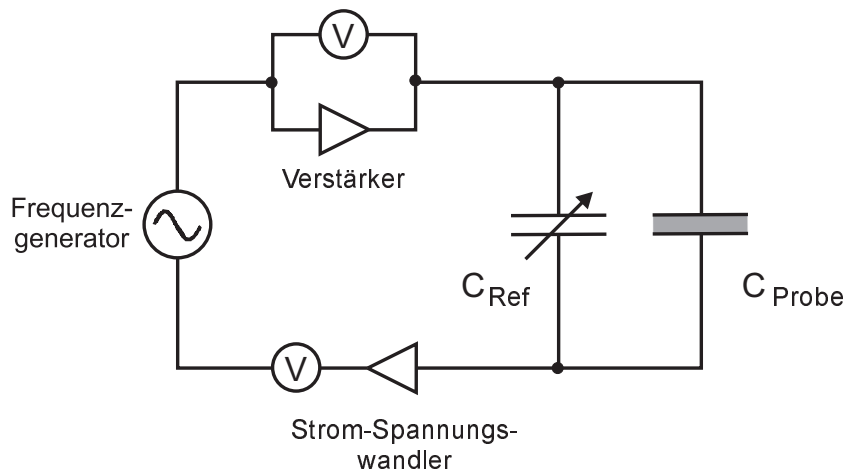


Abbildung 3.4: Prinzipschaltbild des α -Analyzers der Fa. *Novocontrol* mit Referenzkondensator.

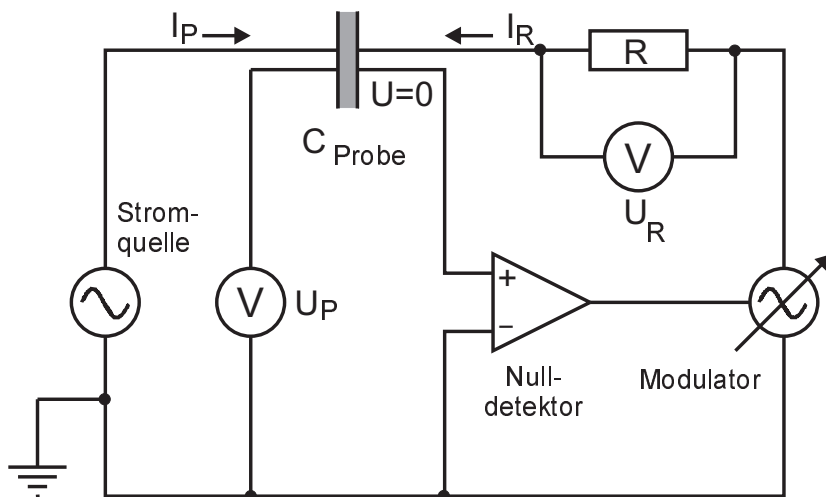


Abbildung 3.5: Prinzipschaltbild der LCR-Meter HP 4284A und HP 4285A der Fa. *Hewlett Packard*.

niedriger als bei allen anderen hier beschriebenen Messmethoden. Größter Nachteil des α -Analyzers ist der Anschluss nur über zwei Messkabel deren Widerstand, Kapazität und Induktivität dann mitgemessen werden. Dies wirkt sich aber nur bei sehr gut leitenden Proben oder am oberen Rand des Frequenzspektrums aus. Eine Vierpunktversion des α -Analyzers ist erst seit kurzem verfügbar und wurde für die hier vorliegenden Messungen noch nicht verwendet.

3.2.1.3 LCR-Meter (HP 4284A, HP 4285A, Agilent 4294A)

LCR-Meter ermöglichen Vierpunktmessungen, um damit den Impedanzanteil der Zuleitungen zur Probe auszuschalten [Hewlett-Packard 1991b]. Wie in Abbildung 3.5 gezeigt, wird zur Bestimmung der Impedanz des Dielektrikums eine Wechselspannung an den Probenkondensator angelegt. Der so erzeugte Strom I_P wird mittels eines Nulldetektors und eines Modulators durch den entgegengesetzt gerichteten Strom I_R kompensiert, so dass ein virtuelles Nullpotential an der Probe entsteht und somit die gesamte Spannung U_P am Probenkondensator abfällt. Über einen Vergleich mit dem Spannungsabfall U_R an einem Referenzwiderstand R erhält man die komplexe Probenimpedanz Z^* und damit die zugehörigen dielektrischen Größen (s. Anhang A.1).

$$Z^* = U_P^* \frac{R}{U_R^*} \quad (3.2)$$

Die Frequenzbereiche der verwendeten Messgeräte HP 4284A (20 Hz - 1 MHz) und HP 4285A (75 kHz - 30 MHz) der Fa. *Hewlett Packard* und Agilent 4294A (40 Hz - 110 MHz) des Nachfolgers *Agilent Technologies* werden zwar größtenteils vom α -Analyser abgedeckt, dennoch weisen die LCR-Meter einige Vorteile auf: Aufgrund der Vierpunkt-Technik liefert das Agilent 4294A bessere Daten bei Frequenzen im MHz-Bereich [Agilent Technologies 2003a], was die Datenauswertung im Übergangsbereich zur Reflexionsmethode (Abschnitt 3.2.2.1) erleichtert. Ein weiterer Vorteil der LCR-Meter liegt darin, dass der jeweilige Frequenzbereich sehr rasch (je nach Auflösung in 5 bis 10 s) vermessen wird, was nahezu isotherme Messungen auch bei höheren Kühl- oder Heizraten ermöglicht.

Eine Besonderheit des Agilent 4294A ist ein Adapter (42942A Terminal Adapter), der die vier BNC-Anschlüsse für I_{\pm} und U_{\pm} auf eine Koaxialleitung umsetzt, wie sie in der Reflexionsmethode (Abschnitt 3.2.2.1) verwendet wird. Dabei ist auch eine Kalibration mit drei Standards (Offenes Ende, Kurzschluß, 50Ω [Agilent Technologies 2003a]) zum eliminieren des Einflusses der Leitung möglich, so dass man problemlos Frequenzen bis zu 110 MHz erreicht und so besser den Übergangsbereich um 1 MHz untersuchen kann.

3.2.2 Koaxialleiter-Techniken

Ein Einsatz konventioneller Strom-/Spannungsmessungen ist oberhalb einiger Megahertz nicht mehr möglich, da der komplexe Wellenwiderstand der Zuleitungen zur Probe zunehmend die Messgrößen dominiert. Deshalb kommen im Frequenzbereich zwischen 1 MHz und 40 GHz Koaxialleiter-Techniken zum Einsatz, deren beiden Messprinzipien – Reflexions- und Transmissionsmethode – im Folgenden erläutert werden.

3.2.2.1 Reflexionsaufbau (HP 4291A, Agilent 4991A)

Bei dieser Messmethode, die zwischen 1 MHz und 3 GHz verwendet wurde, bildet die Probe den Abschluß einer starren Koaxialleitung mit Leitungswiderstand 50Ω und über-

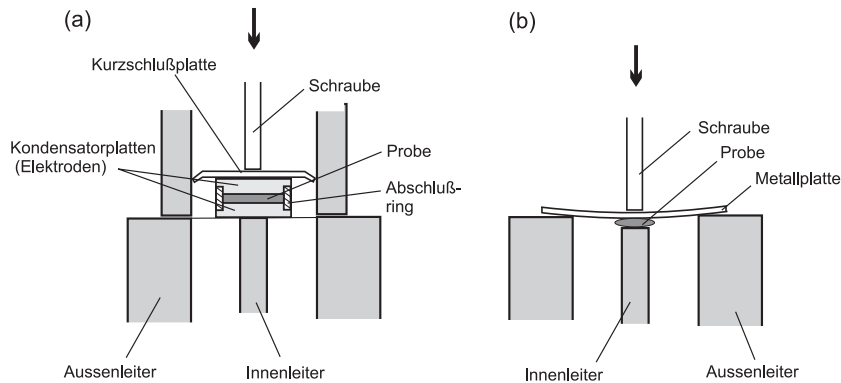


Abbildung 3.6: Probenpräparation für Reflexionsmessung: (a) konventioneller Aufbau mit HF-Flüssigkeitskondensator und HP-Probenhalter (b) Tröpfchen-auf-Innenleiter-Methode (nach [Lunkenheimer 1999]).

brückt mit Hilfe eines in der Höhe verstellbaren Verbindungsstückes des Innen- mit dem Aussenleiter (s. Abbildung 3.7). Der Leitungswiderstand eines Koaxialleiters mit Innen- und Aussendurchmesser r_a, r_i ergibt sich hierbei zu $Z_0 = 60\Omega \ln \frac{r_a}{r_i} \cdot \sqrt{\mu_r/\epsilon_r}$ und es kommt bei Änderungen des Leitungswiderstandes zu Reflexionen. Die verwendeten Leitungen haben einen Wellenwiderstand von 50Ω und mit einem Abschlußwiderstand Z ergibt sich der Reflexionskoeffizient $\Gamma = \frac{Z-Z_0}{Z+Z_0}$ (siehe Adam [1992]).

Präparation Die flüssigen Substanzen werden in Form eines Tropfens zwischen zwei kreisförmige Messingelektroden gegeben, wobei überschüssiges Material über eine kleine Bohrung in der oberen Elektrode entweichen kann. Seitlich wird der Probenraum von einem Teflon- oder Keramikring abgeschlossen, der gleichzeitig die horizontale Führung der beiden Elektroden übernimmt (s. Abbildung 3.6(a)). Der Abstand der Kondensatorplatten wird durch zwei Glasfaserspacer mit einem Durchmesser von $50\mu\text{m}$ oder durch die Höhe des isolierenden Ringes bestimmt, womit man zusammen mit dem Kondensatordurchmesser von 5-7 mm eine geometrische Kapazität von ca. 1-7 pF erhält. Durch die Änderung der Geometrie im Bereich des Plattenkondensators (Abstand Innen- zu Aussenleiter ändert sich) treten hierbei allerdings bei hohen Frequenzen zusätzliche Abweichungen auf, da der geänderte Strompfad entlang der Kondensatoroberfläche als zusätzliche Induktivität wirkt.

Eine weitere Möglichkeit ist die Präparation nach der sogenannten *Tröpfchen-auf-Innenleiter-Methode* [Lunkenheimer 1999] bei der ein Tropfen des Probenmaterials auf einen etwas verkürzten Innenleiter gegeben wird und dann eine federnde Metallplatte auf den Aussenleiter und die Probe gedrückt wird (s. Abbildung 3.6(b)). Mit einer Schraube wird das Federblech gerade so fest auf die Probe gedrückt, dass es keine direkte leitende Verbindung zum Innenleiter hat (sehr viel kleinerer Widerstand). Die geometrische Kapazität der Probe ist damit zwar nicht bekannt, aber die Abweichungen von der Geo-

metrie des Koaxialleiters sind deutlich geringer und damit eine verlässliche Messung zu hohen Frequenzen möglich.

Messprinzip Die Koaxialleitung zwischen Analysator und Probenhalter wird so kurz wie möglich gehalten. Bei dem hier verwendeten Stickstoff-Durchflußkryostat (siehe Abschnitt 3.1) beträgt die Länge der Koaxialleitung ca. 30 cm. Um temperaturabhängige Änderungen der Leitungseigenschaften zu vermeiden, sind Dielektrika zwischen Innen- und Außenleiter soweit wie möglich zu vermeiden [Böhmer *et al.* 1989]. Um die verbleibenden Leitungseinflüsse (Reflexionen an Verbindungen, Abweichungen von der Idealen Leitungsgeometrie) zu eliminieren, muß der Analysator vor der Messung kalibriert werden. Dies geschieht durch Messungen der Kalibrationsabschlüsse „open“, „short“ und „50 Ω “ [Hewlett-Packard 1990, 1995, Agilent Technologies 2002] am Ende der Koaxialleitung ohne Probenhalter.

Im Gegensatz zum älteren Impedanz-Analysator HP 4191A der Fa. *Hewlett Packard*, der den komplexen Reflexionskoeffizienten Γ^* aus dem Verhältnis der Spannung U_0 , die an die Probe abgegeben wird und der reflektierten Spannung U_{ref} [Hewlett-Packard 1990] ermittelt ($\Gamma^* = U_{ref}^*/U_0^*$), vermeiden die neueren Modelle HP 4291A und Agilent 4291A die Messung des komplexen Reflexionskoeffizienten.

Eine Signalquelle erzeugt ein Messsignal zwischen 1 MHz und 3 GHz, das über eine 50 Ω -Koaxialleitung an die Probe angelegt wird. Im sogenannten „Test Head“ wird an einem 50 Ω -Koaxialanschluß (an dem über die Leitung die Probe hängt) anliegende Spannung U und der durch einen in Reihe zur Probe geschalteten Übertrager (Transformator)

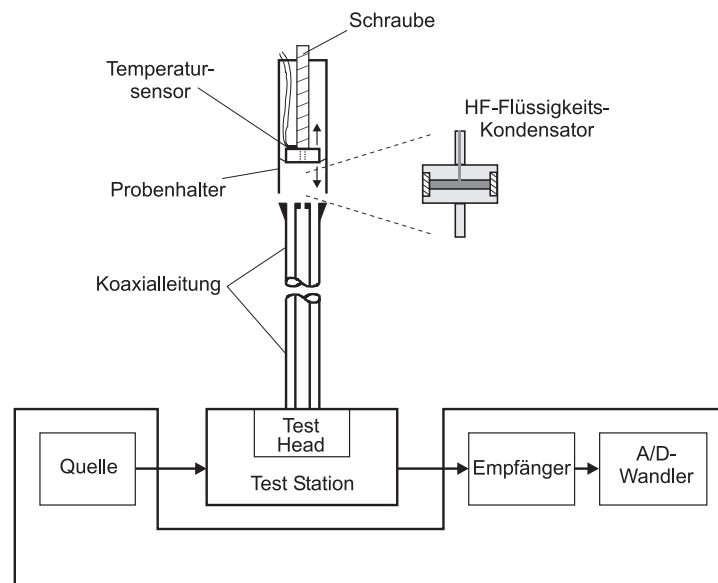


Abbildung 3.7: Blockschaltbild des Impedanz Analysators HP 4291A. Die verwendeten Probengeometrien sind vergrößert gezeigt.

fließende Strom I an Hand der dort anliegenden Spannung gemessen [Hewlett-Packard 1995]. Dazu wird ein sogenannter I/V -Multiplexer verwendet, der abwechselnd die beiden Signale (U bzw. I) über einen Mixer an einen D-A-Wandler weitergibt. Dieser setzt die Frequenz des Messsignals so herab, das es im A-D-Wandler leichter verarbeitet werden kann. Durch die Verwendung des selben Messzweigs für U und I werden Gangunterschiede verhindert [Agilent Technologies 2003b]. Da die Messung aber am Koaxialanschluß des Test Heads geschieht muss der Einfluß der Leitung durch die Kalibration herausgerechnet werden. Dafür verwenden die Geräte einen digitalen Signalprozessor (DSP).

Eine weitere Steigerung der Messauflösung erzielt man über eine Kompensation des Probenhalters. Dazu werden zuerst statt der Probe Kurzschlüsse (Flüssigkeitskondensator ohne Abschlußring) gemessen. In einem zweiten Schritt wird ein „offener“ Abschluß detektiert. In diesem Fall verbleibt eine Elektrode am Innenleiter, die andere Elektrode wird entfernt und das zugehörige Verbindungsstück, welches die Verbindung zum Außenleiter herstellt, wird mittels einer Schraube am oberen Ende des Probenhalters positioniert. Nach speichern der Kalibration und Kompensation im Gerät erreicht man eine untere Auflösungsgrenze von $\epsilon'' = 10^{-2}$.

3.2.2.2 Transmissionsaufbau (HP 8510C)

Um Dielektrika bei höheren Frequenzen zu untersuchen, wird auf die Transmissionsmethode zurückgegriffen. Dazu wird eine starre Koaxialleitung (Durchmesser von Innen- und Außenleitung: 3 bzw. 7 mm) mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt und an beiden Enden mit dünnen Teflonscheiben abgedichtet. Die eingesetzte Leiterlänge hängt vom dielektrischen Verlust der Probe ab: Je kleiner dieser ist, desto längere Leitungen sind erforderlich. Bei Flüssigkeiten sind Leiterlängen bis 30 cm realisierbar.

Die gefüllten Koaxialleitung selbst kann als Netzwerk gemäß Abbildung 3.8 betrachtet werden. Die mathematische Behandlung erfolgt mittels einer (komplexen) Streumatrix \hat{S} , welche die Amplituden a_n der einlaufenden Wellen mit denen der austretenden Wellen

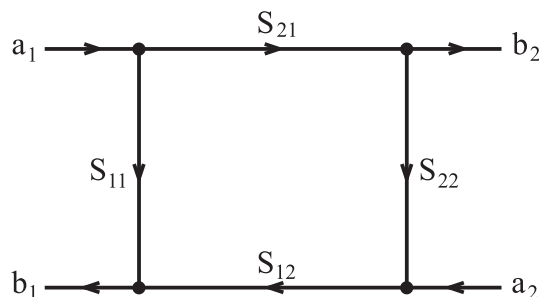


Abbildung 3.8: Ersatzschaltbild für eine Koaxialleitung mit den Größen aus Gleichung 3.3.

b_n verknüpft [Pehl 1988, Käs und Pauli 1991, Adam 1992]:

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

Verwendet man nur die Quelle a_1 , so ergibt sich:

$$S_{11} = \frac{b_1}{a_1} \quad \text{und} \quad S_{21} = \frac{b_2}{a_1} \quad (3.4)$$

Die beiden komplexen *Streuparameter* S_{11} und S_{21} sind also ein Maß für die Reflexion an der und die Transmission durch die Probe und werden von dem eingesetzten Netzwerkanalysator HP 8510C der Fa. *Hewlett Packard* direkt gemessen (s. Abbildung 3.9) [Hewlett-Packard 1991a], der bei Frequenzen von bis zu 40 GHz messen kann. Die Kenntnis dieser beiden Größen ermöglicht die Berechnung der komplexen Reflexions- und Transmissionskoeffizienten Γ^* bzw. T^* woraus sich wiederum die komplexe Permittivität ermitteln läßt [Hewlett-Packard 1985]:

$$\Gamma^* = K^* \pm \sqrt{(K^*)^2 - 1} \quad (3.5)$$

mit

$$K^* = \frac{[S_{11}^2(\omega) - S_{21}^2(\omega)] + 1}{2S_{11}(\omega)} \quad (3.6)$$

$$T^* = \frac{[S_{11}(\omega) + S_{21}(\omega)] - \Gamma^*}{1 - [S_{11}(\omega) + S_{21}(\omega)]\Gamma^*} \quad (3.7)$$

Zusammen mit der freien Weglänge λ_0 der jeweiligen Frequenz und der Länge der Koaxialleitung l ergibt sich die komplexe Permittivität zu

$$\epsilon = \frac{\lambda_0}{\Lambda} \frac{1 - \Gamma^*}{1 + \Gamma^*} \quad (3.8)$$

mit

$$\frac{1}{\Lambda^2} = - \left[\frac{1}{2\pi l} \ln \left(\frac{1}{T^*} \right) \right]^2 \quad (3.9)$$

Die numerische Berechnung der hier aufgelisteten Formeln erfolgt mittels eines PC's unter Verwendung des Programms MATHCAD.

Um die Transmissionstechnik einen Temperaturbereich von 150 K bis 450 K einsetzen zu können, wird ein eigens konstruierter Kryostat eingesetzt: Stickstoffgas variabler Temperatur (System Quatro, s. Abschnitt 3.1.2) umströmt gleichmäßig die gefüllte Koaxialleitung, so dass zusammen mit zusätzlichen Messingblöcken zur Erhöhung der thermischen Masse eine konstante Temperatur über die gesamte Leitungslänge erreicht wird. Die thermische Entkopplung zwischen Probenleitung und den flexiblen Zuleitungen zum Netzwerk-Analysator wird mittels Luftleitungen aus Edelstahl sichergestellt. Um Proben zu messen die leicht kristallisieren reicht die Kühlleistung des Stickstoffstroms

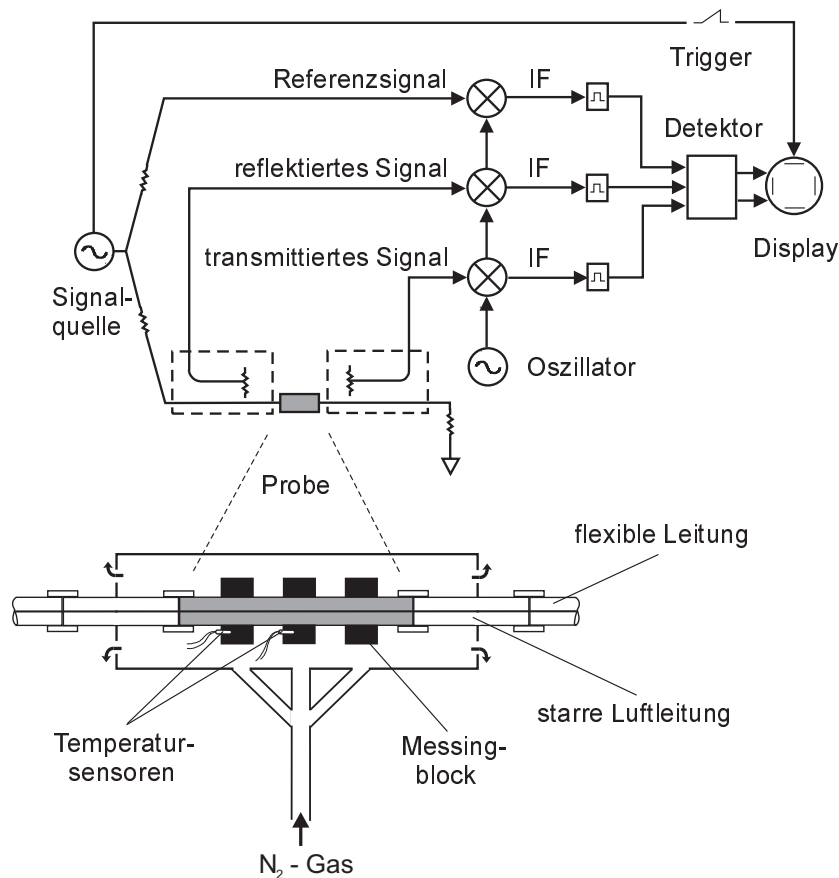


Abbildung 3.9: Blockschaltbild des Netzwerkanalysators HP 8510C mit einer Vergrößerung des Probenhalters inklusive der Temperaturregelung.

nicht aus um die benötigte Kühlrate zu erreichen. Hier wurde teilweise vorsichtig flüssiger Stickstoff direkt auf die Stahlrohrkonstruktion in der sich die Luftleitungen befinden gegeben.

Um den Einfluß der Zuleitung zur Probe zu eliminieren, ist auch bei dieser Messmethode eine Kalibration nötig: Zuerst erfolgen Reflexionsmessungen an den Enden der beiden Zuleitungen analog zu dem in Kapitel 3.2.2.1 erläuterten Verfahren. Anschließend wird eine Transmissionsmessung durchgeführt, wobei beide Enden direkt miteinander verbunden werden. Bei langen Leitungen wird die Dämpfung des Messsignals durch die Leitungseigenschaften mit Hilfe eines Tricks kompensiert: die Transmissionskalibration erfolgt nicht direkt zwischen den beiden Enden der Zuleitungen, sondern mit der eingebauten Leerleitung, wobei die optische Verzögerung der Welle elektronisch subtrahiert wird. Diese Verzögerung wird nach der Kalibration bestimmt, indem man die Phasenverschiebung der Leerleitung zu Null kompensiert. Die Änderung der „optischen“ Weglänge muss bei dieser Methode aber in der Auswertung mit (3.5) bis (3.9) berücksichtigt werden.

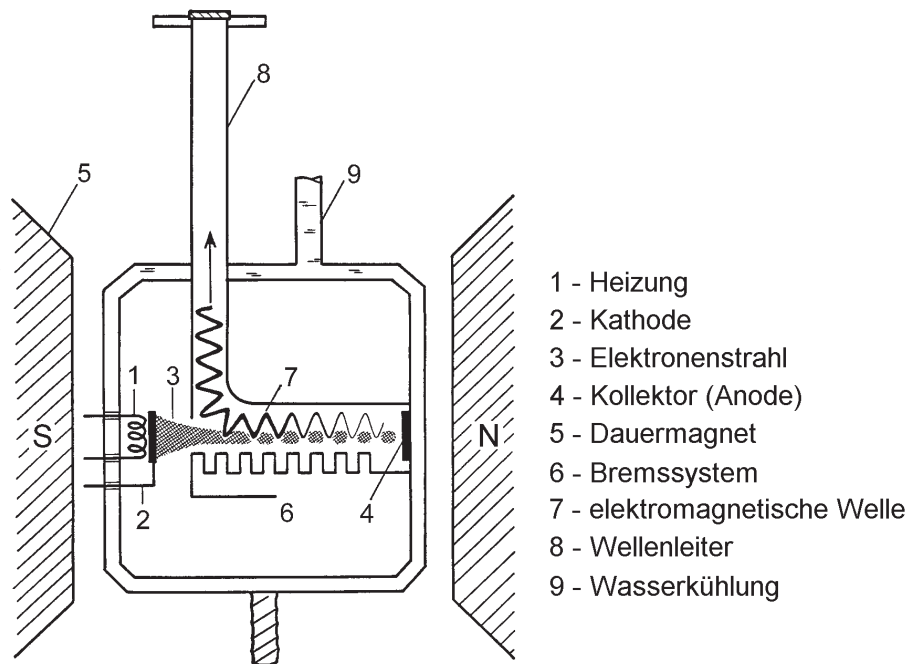


Abbildung 3.10: Schematischer Aufbau eines Rückwärtswellenoszillators [Grüner 1998].

3.2.3 Quasi-optische Methode: Submillimeterspektroskopie

Für Messungen im Submillimeterfrequenzbereich (60 GHz - 1.2 THz) wurde ein quasi-optische Apparatur für Transmissions- und Phasenmessungen [Volkov *et al.* 1985, 1889, Grüner 1998] verwendet, die nach dem Prinzip des Mach-Zehner-Interferometers funktioniert.

Als kohärente Signalquellen dienen im vorliegenden Falle zwei Rückwärtswellenoszillatoren (Backwards Wave Oszillator, BWO), die in den Bereichen 78 GHz - 119 GHz bzw. 259 GHz - 375 GHz durchstimmbare sind. In diesen BWO's emittiert eine heizbare Kathode Elektronen, die zu einer Anode hin beschleunigt und dabei durch ein externes Magnetfeld fokussiert werden (s. Abbildung 3.10). Die Bewegung über eine einem Kamm ähnliche Elektrode (Bremssystem) führt zu einer periodischen Gruppierung der Elektronen und zur Erzeugung einer entgegengesetzt gerichteten elektromagnetischen Welle (Rückwärtswelle), die über einen Wellenleiter nach außen geführt wird und über einen hornförmigen Emitter ausgesendet werden. Die ausgesandte Wellenlänge kann über die Regulierung der Anodenspannung etwa um den Faktor zwei verändert werden. Die abgestrahlte Leistung ist hierbei aber stark von der Frequenz abhängig, weshalb auch immer eine Leermessung im Vergleich notwendig ist.

Wie in Abbildung 3.11 dargestellt, werden die emittierten Submillimeterwellen mittels einer Teflon- oder Polyethylen-Linse gebündelt und im weiteren Verlauf mit einer zweiten Linse auf die Probe fokussiert. Die Probe selbst liegt entweder in Form einer gepressten

Tablette oder als Flüssigkeit zwischen zwei dünnen Quartz- oder Glasfenstern vor. Um temperaturabhängige Untersuchungen vornehmen zu können, befindet sich die Probe entweder in dem im Abschnitt 3.1.4 beschriebenen Ofen oder in einem Kryostaten, dessen Temperaturregelung wiederum mittels des Quatro-Systems (s. Kapitel 3.1.2) erfolgt. Die Submillimeterwellen passieren die Außenwände des Kryostaten durch Mylarfolienfenster (Durchmesser 40 mm, Dicke 100 μm). Da der fokussierte Strahl aufgrund der großen Wellenlänge in der Regel einen kaum geringeren Durchmesser als 5 mm aufweist, wird unmittelbar vor der Probe eine Blende angebracht. Probe und Blende lassen sich über eine Gewindemechanik aus dem Strahlengang nehmen, um Vergleichsmessungen ohne Dielektrikum, aber mit gleicher Blendengeometrie vornehmen zu können. Da bei diesem Aufbau aus Platzgründen keine allzu grossen Probendicken verwendet werden können wurden die hier untersuchten Materialien allerdings fast ausschließlich mit Hilfe des Ofens untersucht.

Für die Messung der reellen Transmission T und der Phasenänderung ϕ_t beim Durchlaufen der Probe wird ein Aufbau nach dem Mach-Zehnder-Prinzip gewählt [Born und Wolf 1980] (s. Abbildung 3.11). Dabei wird die Submillimeterstrahlung durch ein Gitter in einen Zweig, der durch die Probe führt, und in einen Referenzzweig mit gleicher Linsenanordnung aufgespalten. Beide Anteile werden anschließend durch ein zweites Gitter wieder zusammengeführt und seine Amplitude einem Detektor (Golay-Zelle oder gepumptes Bolometer) gemessen. Da die Strahlung im verwendeten Wellenlängenbereich schon deutliche Anzeichen einer wellenförmigen Ausbreitung zeigt und somit leicht an den optischen Bauelementen vorbei-„kriecht“ wird die Methode als *quasioptische* Spektroskopie bezeichnet und es werden großflächige Dämmmatten (metallbedampfter Schaumstoff) im Bereich neben dem gewünschten Strahlengang eingesetzt.

Bei der Transmissionsmessung mit und ohne Probe wird der Referenzzweig nicht verwendet sondern mit einer großen Blende Abgedeckt. Dafür wird die Beschleunigungsspannung und damit die Frequenz durchgestimmt und jeweils die Leistung am Detektor

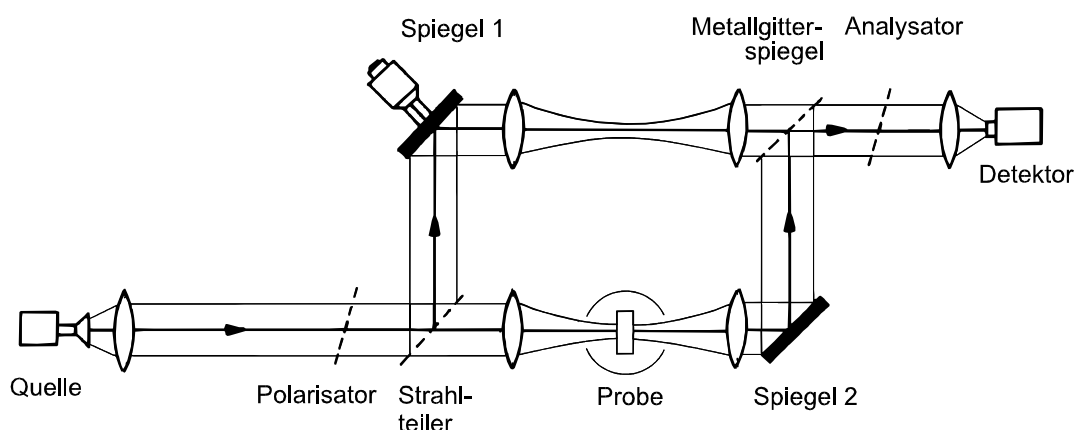


Abbildung 3.11: Schematischer Aufbau des quasi-optischen Spektrometers; die äußeren dünnen Linien deuten die ungefähre räumliche Ausdehnung des Strahls an.

mit und ohne Probe gemessen. Durch abziehen des Leerspektrums kann die sehr stark frequenzabhängige Charakteristik von Quelle und Detektor eliminiert werden.

Für die Bestimmung der Phasenverschiebung wird der Referenzzweig benötigt, bei der die Änderung der optischen Weglänge ermittelt wird. Dabei wird für jede Frequenz der Spiegel 1 solange verschoben bis eine destruktive Interferenz der beiden Strahlarme hervorgerufen wird. Aus der Änderung der Verschiebung des Spiegels mit und ohne Probe erhält man zusammen mit der Probendicke d die Phasenverschiebung ϕ_t und den Brechungsindex n des Dielektrikums. Bei sehr dicken Proben reicht die maximale Auslenkung des Spiegels 1 nicht aus (max 10mm), dann wird der Spiegel 2 mit einer Mikrometerschraube entsprechend zwischen Leer- und Probenmessung verstellt, der zusätzliche Weg kann im Messprogramm berücksichtigt werden.

Um das Rauschen und andere Störungen am Detektor zu unterdrücken wird die Amplitude des Strahl mittels eines Zerhackers (Chopper) bei der Transmissions- bzw. eines Modulators (Spiegel 2 wird wie die Membran eines Lautsprechers angetrieben) bei der Phasenmessung variiert und das Messsignal nach dem Lock-In-Prinzip aus der empfangenen Leistung herausgefiltert.

Um aus den Messgrößen T und ϕ_t die jeweiligen dielektrischen Größen berechnen [Volkov *et al.* 1985, 1889] wird der komplexe Brechungsindex n^* eingeführt:

$$n^* = n + ik = \sqrt{\varepsilon^*} \quad (3.10)$$

Daraus folgt für den Real- und Imaginärteil:

$$n = \sqrt{\frac{1}{2}\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + \frac{1}{2}\varepsilon'} \quad k = \sqrt{\frac{1}{2}\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} - \frac{1}{2}\varepsilon'} \quad (3.11)$$

Beim Durchgang von Strahlung durch eine Probe der Dicke d wird deren Intensität gemäß dem *Lambert-Beer*'schen Gesetz (3.12) (mit Absorptionskoeffizient α und Vakuumwellenlänge λ_0) abgeschwächt:

$$I(d) = I_0 \cdot e^{-\alpha d} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda_0} \quad (3.12)$$

Neben der Strahlungsdämpfung kommt es zu einer dickenabhängigen Phasendrehung beim *einmaligen* Durchgang der Welle durch die Probe:

$$\beta = \frac{2\pi n d}{\lambda_0} \quad (3.13)$$

Unter Berücksichtigung von Mehrfachreflexionen ergeben sich folgende Gleichungen für Betrag und Phase der komplexen Transmission durch eine Probe endlicher Dicke [Grüner

1998]:

$$T = \frac{[(1 - R)^2 + 4R \sin^2 \phi_r] \exp\{-\alpha d\}}{(1 - R \exp\{-\alpha d\})^2 + 4R \exp\{-\alpha d\} \sin^2\{\beta + \phi_r\}} \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} \phi_t &= \frac{2\pi n d}{\lambda_0} - \arctan \left\{ \frac{k(n^2 + k^2 - 1)}{(k^2 + n^2)(2 + n)n} \right\} \\ &+ \arctan \left\{ \frac{R \exp\{-\alpha d\} \sin^2\{\beta + \phi_r\}}{1 - R \exp\{-\alpha d\} \cos^2\{\beta + \phi_r\}} \right\} \end{aligned} \quad (3.15)$$

wobei $R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$ und $\phi_r = \arctan \left\{ \frac{2k}{n^2 + k^2 - 1} \right\}$ den Betrag und die Phase der komplexen Reflexion darstellen. Demnach sind Betrag und Phase der komplexen Transmission lediglich Funktionen der Vakuumwellenlänge, der Probendicke und des komplexen Brechungsindex der Probe. Das Messprogramm des Submillimeter-Spektrometers erlaubt die numerische Auflösung des Gleichungssystems, so dass man die frequenzabhängigen dielektrischen Größen n , k , ε' und ε'' direkt speichern kann.

3.2.4 Weitere dielektische Messmethoden

3.2.4.1 Fourier-Transformations-Spektroskopie

Oberhalb von einigen hundert GHz werden kommerzielle optische Spektrometer eingesetzt. In unserer Arbeitsgruppe werden die Fourier-Transformations-Spektrometer 113v und IFS 66v/S der Fa. *Bruker* verwendet, die das untersuchbare Frequenzspektrum auf den Bereich von 150 GHz bis 1650 THz (5 bis 55000 Wellenzahlen) zu erweitern, wobei aber im Bereich oberhalb ≈ 100 THz aber nur intramolekulare und atomare Moden angeregt werden er damit für Untersuchungen an Glasbildnern uninteressant ist.

Im Unterschied zum quasi-optischen Spektrometer kommt im Infrarot-Bereich die Fourier-Transformations-Technik zur Anwendung (Fourier-Transform-InfraRed-Spektrometer FTIR). Hierbei wird kein monochromatisches Licht verwendet, sondern je nach Frequenzbereich verschiedene breitbandige Quellen (Quecksilberdampf- Silizium-Karbid- oder Halogenlampe). Über ein Interferometer, bei dem ein Zweig durch einen beweglichen Spiegel verlängert bzw. verkürzt werden kann, wird ein Interferogramm erzeugt. Ein monochromatisches Laserlicht würde bei einer Änderung des Gangunterschieds x eine sinusförmige Variation der Intensität I erzeugen. Bei einer Fourier-Transformation des Signals $I(x)$ ergäbe sich wieder eine Frequenz, die genau der Wellenlänge des Lasers entspricht. Durch die Verwendung von allen Frequenzen gleichzeitig ändert sich daran nichts, außer dass die Fourier-Transformierte des Signals eben gerade das ganze Frequenzspektrum wieder enthält. Geht das Signal nach dem Interferometer erst durch die Probe und dann erst auf den Detektor wird je nach Wellenlänge ein Teil des Signals absorbiert. Ein Vergleich dieses Signals mit und ohne Probe ergibt dann die Transmission $T(\nu) = I_o(\nu)/I_{\text{Probe}}(\nu)$.

Im FTIR-Spektrometer kann aber nur die Transmission und keine Phase gemessen werden (dafür wäre z. B. Elypsometrie notwendig), so dass zur Berechnung von ε' und ε'' die Kramers-Kronig-Relation verwendet werden muß, die Annahmen für den Verlauf von $T(\nu)$ ober- und unterhalb des gemessenen Frequenzbereichs voraussetzt (s. z. B. [Kozima *et al.* 1966, Neufeld und Anderman 1972]):

Kramers-Kronig dispersion-analysis method for treating infrared transmittance data

3.2.4.2 Zeitdomänen-Spektrometer

Beim Zeitdomänen-Spektrometer wird der Lade- bzw. Entladevorgang eines wie in Abschnitt 3.2.1.1 beschriebenen Kondensators zeitabhängig gemessen. Um die Ladung auf dem Kondensator zu bestimmen wird ein bekannter Kondensator ähnlicher Größenordnung in Reihe geschaltet, der dann die gleiche Ladung trägt, und die an ihm anliegende Spannung mit Hilfe eines Elektrometers bestimmt. In der Praxis wird die Messung dabei mit einer von F. I. Mopsik [Mopsik 1984] entwickelten Schaltung realisiert. Die damit ermittelten Werte $\Psi(t)$ werden mit Hilfe der Laplace-Transformation in die Frequenzabhängigen Größen $\varepsilon'(\nu)$ und $\varepsilon''(\nu)$ umgerechnet. Da bei realen Messungen $\Psi(t)$ nur im Bereich $t_1(\approx 10^{-4}\text{s}) \leq t \leq t_2$ gemessen wird (vgl. Abbildung 2.2 in Abschnitt 2.1.2) müssen für kürzere und längere Zeiten Annahmen gemacht werden um die Laplace-Transformation durchzuführen. Dabei ist die niedrigste sinnvoll errechenbare Frequenz ν_{cutoff} durch die Messzeit t_2 begrenzt mit $\nu_{\text{cutoff}} \approx 1,5/2\pi t_2$.

3.3 Aging-Messung außerhalb des thermischen Gleichgewichts

Zur Messung der Relaxation ausserhalb des Thermischen Gleichgewichts wird die Probe zuerst wie in Abschnitt 3.2.1.1 beschrieben Präpariert. Dabei wird die Probe deutlich über die Schmelztemperatur erhitzt und dort eine Weile gehalten, um eventuelle Kristallisationskeime aufzulösen. Anschließend wird mit möglichst hoher Kühlrate die gewünschte Temperatur unterhalb T_G so erreicht, dass sie ohne deutlichen Unterschwinger stabilisiert werden kann. Ist die Endtemperatur erreicht wird die Zeit auf Null gestellt und in regelmäßigen Abständen (10^2s , $10^{2,25}\text{s}$, $10^{2,5}\text{s}$...) eine frequenzabhängige Messung (siehe Abschnitt 3.2.1) gestartet. Da die Messung einige Zeit benötigt werden bei den kurzen Zeiten unter 10^3s nur wenige und nicht zu tiefe Frequenzen ausgewählt. Später fällt die Zeit für eine Messung nicht mehr ins Gewicht und es können dann „dichte“ Spektren zu tiefen Frequenzen aufgenommen werden.

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

4.1 Breitbandige dielektrische Spektroskopie

Von den in dieser Arbeit untersuchten Glasbildnern sind nicht bei allen Substanzen breitbandige dielektrische Spektren in der Literatur zu finden. Während bei Glyzerin und Propylencarbonat Daten über einen sehr weiten Frequenzbereich veröffentlicht wurden (siehe z. B. [Lunkenheimer *et al.* 2000]) waren bei Propylenglykol, Salol, Xylitol und mit Einschränkungen bei CKN ($2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{KNO}_3$, Kalzium-Kalium-Nitrat) eigene Messungen notwendig, um ein besseres Bild der Eigenschaften oberhalb der Glastemperatur zu haben. Die Ergebnisse dieser Messungen werden im folgenden Abschnitt kurz präsentiert und erläutert.

4.1.1 Propylenglykol

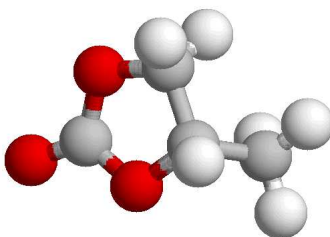


Abbildung 4.1: Schematische Molekülstruktur von Propylenglykol: Grau = Kohlenstoff, Hellgrau = Wasserstoff, Rot = Sauerstoff.

Propylenglykol (PG) ist bei Raumtemperatur eine durchsichtige Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einem Glas erstarrt ($T_G = 168 \text{ K}$ [Böhmer *et al.* 1993]). Ähnlich wie Glyzerin hat es eine mittlere Fragilität von $m = 52$ [Böhmer *et al.* 1993]. Die dielektrischen Eigenschaften von Propylenglykol ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$) wurden z. B. von Schönhals *et al.* [1993] bei Frequenzen zwischen 10^{-5} und 10^{10} Hz gemessen. Sie entstehen durch die Konzentration negativer Ladung um das von Sauerstoff umgebene Kohlenstoffatom (siehe Abb. 4.1) gegenüber dem Kohlenwasserstoffrest und das daraus resultierende Dipolmoment. Spätere Messungen von León *et al.* [1999] (höhere Auflösung bei kleinen Verlusten) und Ngai *et al.* [2001] (mehr Temperaturen) konzentrieren sich vor allem auf eine genauere Untersuchung der Hochfrequenzflanke. Weitere Ergebnisse stammen z. B. von Du *et al.* [1994] (Lichtstreuung) und Qi *et al.* [2000] (NMR).

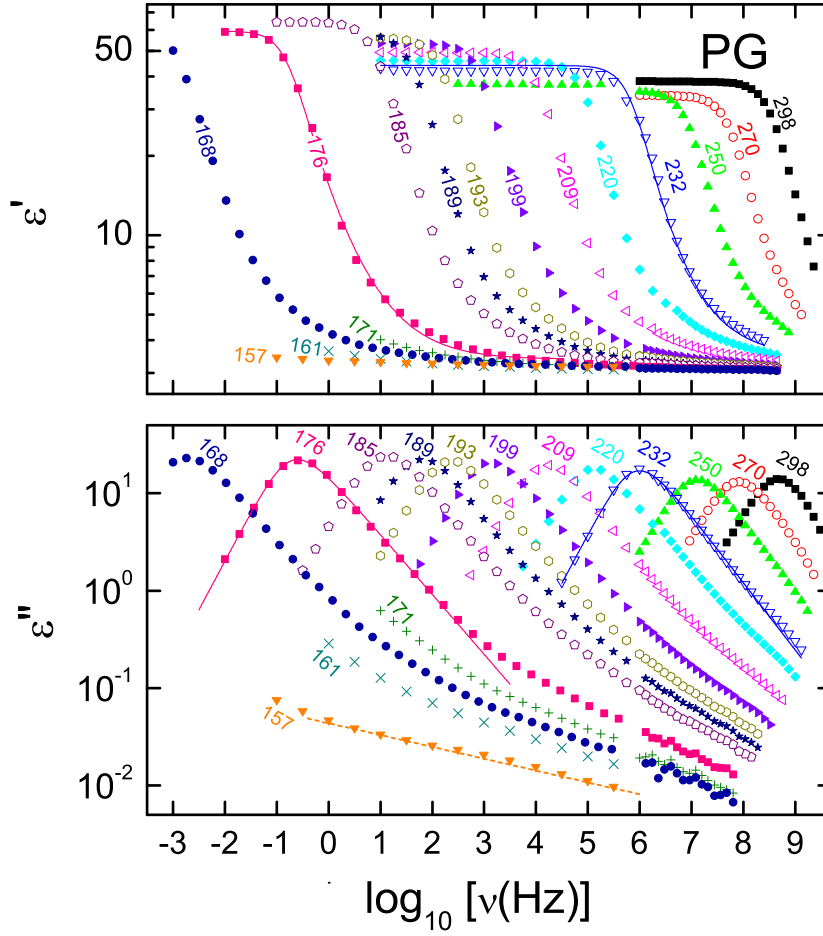


Abbildung 4.2: Breitbandiges dielektrisches Spektrum von Propylenglycol. Die Zahlen im bezeichnen die Temperatur in Kelvin. Alle gezeigten Spektren sind im thermodynamischen Gleichgewicht gemessen. Die Glastemperatur T_G beträgt 168 K [Böhmer *et al.* 1993]. Die durchgezogenen Linien sind Fits mit der Cole-Davidson Funktion (Gleichung 2.34). Die gestrichelte Linie soll die leichte Abweichung von einem Potenzgesetz für die Hochfrequenzflanke andeuten. Ein Teil der Daten wurde bereits von Ngai *et al.* [2001] veröffentlicht.

In Abbildung 4.2 sind Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante ϵ^* im thermodynamischen Gleichgewicht im Bereich von 10^{-3} Hz bis 3 GHz dargestellt. Ergänzend zu den zuvor veröffentlichten Messungen [Ngai *et al.* 2001] wurde im Rahmen dieser Arbeit die Dielektrische Funktion bei Frequenzen von 1 MHz bis 3 GHz gemessen. Man erkennt in $\epsilon''(\nu)$ den dominierenden Peak der α -Relaxation, die in $\epsilon'(\nu)$ als grosse Stufe zu sehen ist. Wie erwartet schiebt die Position des Maximums in $\epsilon''(\nu)$ bei sinkender Temperatur zu niedrigen Frequenzen. Bei Frequenzen oberhalb der α -Relaxation tritt zusätzlich eine Hochfrequenzflanke (Excess Wing oder langsame β -Relaxation, siehe Ab-

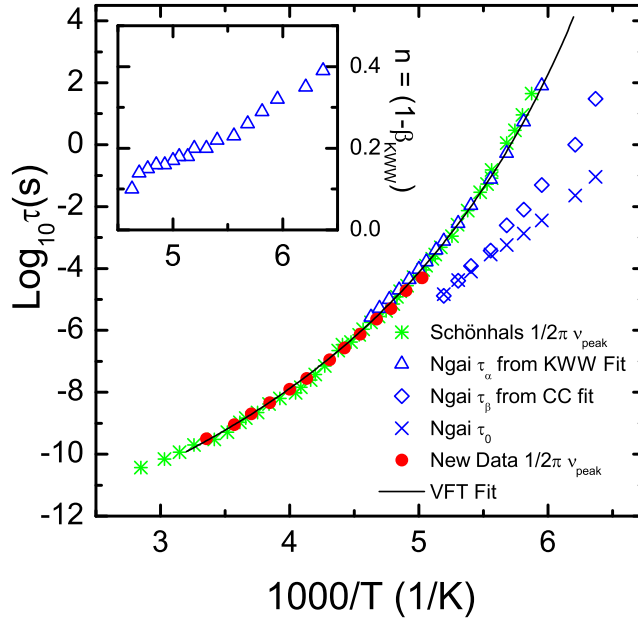


Abbildung 4.3: Relaxationskarte von Propylenglycol nach Ngai *et al.* [2001]. Aufgetragen ist $\log_{10}(\tau(T))$ gegen $1000/T$. Zusätzlich zu den Daten aus [Ngai *et al.* 2001](\triangle)⁽¹⁾ sind die Relaxationszeiten τ_α aus [Schönhals *et al.* 1993](\ast)⁽²⁾, und der neuen Messungen oberhalb 1 MHz (\bullet)⁽²⁾ dargestellt. Zusätzlich sind die β -Relaxationszeit τ_β (\diamond) und die primitive Relaxationszeit τ_0 (\times) eingezeichnet (Details siehe Text). Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung mit der Vogel-Fulcher-Tammann Funktion. Im Einschub ist der Fitparameter $n = 1 - \beta_{\text{KWW}}$ aus Ngai *et al.* [2001] dargestellt.

schnitt 2.3.3) auf, die bei niedrigeren Temperaturen immer deutlicher ausgeprägt ist. Außerdem lässt sich zu hohen Temperaturen ein leichter Trend zu geringeren Relaxationsstärken $\Delta\epsilon$ erkennen. Zusätzlich ist als Beispiel die Anpassung von zwei Spektren mit der Cole-Davidson-Funktion als durchgezogene Linien dargestellt, die eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten zeigen. Diese Daten wurden auch von Blochowicz *et al.* [2006] mit einer generalisierten Gamma-Verteilung von Relaxationszeiten angepasst.

Da im gemessenen Temperaturbereich in der Hochfrequenzflanke keine ausgeprägte β -Relaxation zu erkennen ist, kann man PG als typischer Glasbildner vom Typ A klassifizieren. Allerdings wurde von León *et al.* [1999] und Ngai *et al.* [2001] auch in diesem System die Interpretation der Hochfrequenzflanke als versteckte Johari-Goldstein- β -Relaxation [Johari und Goldstein 1970] vorgeschlagen und die Messdaten entsprechend mit der Summe aus einer KWW-Funktion (α -Peak) und einer breiten Cole-Cole-Funktion (β -Peak / Excess Wing) angepasst.

⁽¹⁾ $\langle \tau_{\text{KWW}} \rangle$ aus einer Anpassung der α -Relaxation mit der KWW-Funktion und Gleichung 4.4

⁽²⁾ Bestimmt durch Ablesen der Position des Maximums der α -Relaxation

Bei genauerem Betrachten des Verlustes ε'' der bei 157 K gealterten Probe in Abbildung 4.2 ist auch ohne genauere Analyse schon eine leichte Krümmung in der Hochfrequenzflanke zu sehen: Im Bereich um 1 KHz liegen die Messdaten immer etwas über dem mit der gestrichelten Geraden angedeuteten Potenzgesetz, es bildet sich eine leichte Schulter in der Messkurve aus. Die Entwicklung dieser Schulter bei der Alterung ist für unsere Messdaten an PG (157 K) in [Ngai *et al.* 2001] veröffentlicht worden. Auch dies zeigt, dass eine β -Relaxation als Ursache für den Excess Wing wahrscheinlich ist. Durch die neuen Messungen zwischen 1 MHz und 1 GHz ist diese kleine Abweichung auch bei 168 und 171 K noch gerade so zu erkennen.

Mit Hilfe von Alterungsexperimenten an Glyzerin und Propylencarbonat wurde schon durch Schneider *et al.* [2000b] eine solche Schulter in der Hochfrequenzflanke (deutlicher als bei PG) bei diesen ebenfalls als Typ A klassifizierten Substanzen nachgewiesen, was ein weiterer Hinweis auf die Möglichkeit dieser Interpretation ist.

In [Ngai *et al.* 2001] ist auch eine Anpassung des tieffrequenten Teils der in Abbildung 4.2 gezeigten Messungen und der Messungen an Glyzerin und PC [Schneider *et al.* 2000b] mit der Summe einer KWW- und einer Cole-Cole-Funktion (Gleichung 2.35) gezeigt. Abbildung 4.3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten von Propylenglykol. Dabei sind sowohl die Fitparameter von Ngai *et al.* [2001] als auch die Ergebnisse meiner neuen Messungen oberhalb von 1 MHz und Daten von Schönhals *et al.* [1991, 1993] dargestellt. Wie man erkennen kann, lassen sich die Relaxationszeiten gut mit einem Vogel-Fulcher-Tammann Gesetz beschreiben. Die Auswertung mit einer Summe aus einer KWW-Funktion für die α -Relaxation und einer Cole-Cole-Funktion für die Hochfrequenzflanke der Daten aus [Ngai *et al.* 2001] ergibt außerdem die Parameter τ_β und β_{KWW} (bzw. $n := 1 - \beta_{\text{KWW}}$). Das von Ngai [1979] eingeführte *coupling model* macht dabei eine Voraussage über den Zusammenhang zwischen der α -Relaxation und dem Johari-Goldstein β -Prozess: Die Relaxationszeit des β -Prozesses ist ungefähr gleich der so genannten *primitive relaxation time* τ_0 , die sich mit Hilfe der so genannten *crossover time* t_c (typischerweise $2 \times 10^{-2}\text{s}$) und der Parameter der KWW-Anpassung

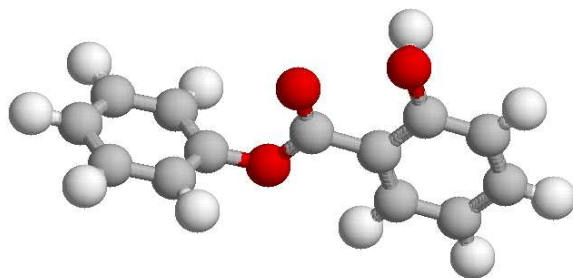


Abbildung 4.4: Schematische Molekülstruktur von Salol: Grau = Kohlenstoff, Hellgrau = Wasserstoff, Rot = Sauerstoff.

folgendermaßen berechnen lässt:

$$\tau_\beta \approx \tau_0 := (t_c)^n (\tau_\alpha)^{1-n} = (t_c)^{1-\beta_{\text{KWW}}} (\tau_\alpha)^{\beta_{\text{KWW}}} \quad (4.1)$$

Für weitere Details dazu sei auf [Ngai 1979, Ngai *et al.* 2001] verwiesen.

4.1.2 Salol

Salol (Salicylsäurephenylester) ist bei Raumtemperatur ein farbloses Pulver, das etwas über 40°C schmilzt und bei schnellem Abkühlen glasartig erstarrt. Um eine schnelle Kristallisation zu vermeiden, muss das flüssige Salol gefiltert werden. In diesem Zustand kristallisiert es bei Raumtemperatur mehrere Wochen lang auch dann nicht mehr, wenn es zwischendurch zum Abfüllen wieder erhitzt wird. Salol ist als Glas etwas fragiler als z. B. Glycerin oder Propylenglykol ($m = 71$, $T_G = 218$ K [Böhmer *et al.* 1993]).

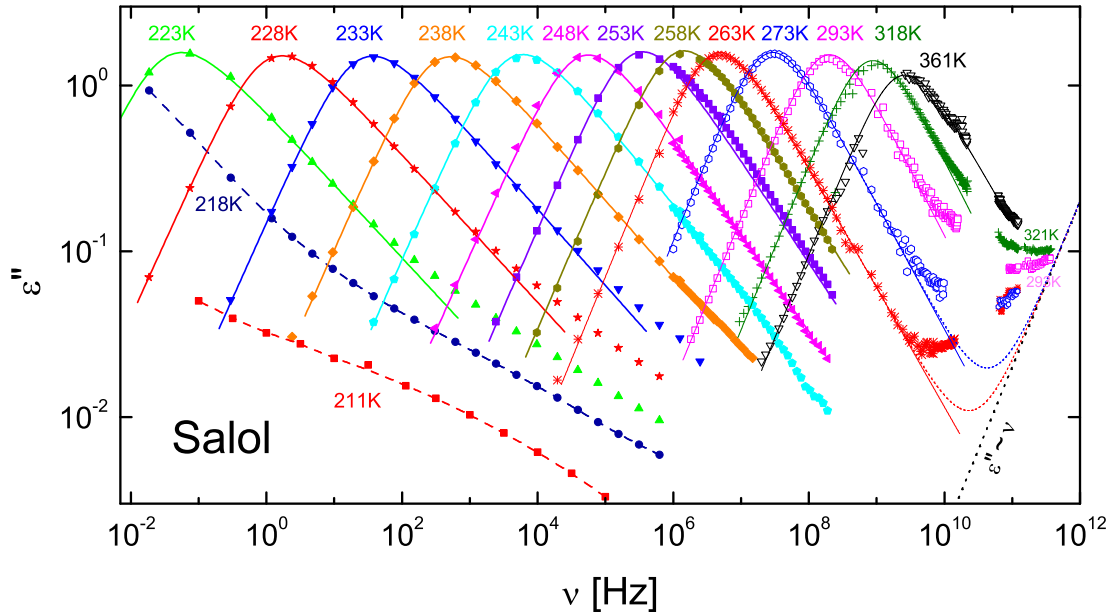


Abbildung 4.5: Breitbandiges dielektrisches Verlustspektrum von Salol. Alle gezeigten Spektren sind im thermodynamischen Gleichgewicht gemessen. Das Spektrum bei 211 K ($T_G = 218$ K) ist nach Alterung über 5 Wochen gemessen, die gestrichelten Linien für 211 und 218 K sollen das Auge führen. Für die anderen Temperaturen ist eine Anpassung mit der Havriliak-Negami-Funktion gezeigt (durchgezogene Linien). Zur Veranschaulichung des Hochfrequenz-Minimums ist die linke Flanke des Bosonpeaks angedeutet (gestrichelt schwarz) und die Summe dieser Flanke mit der Hochfrequenzflanke des α -Peaks für zwei Temperaturen (gestrichelt) dargestellt. Man erkennt deutlich, dass im Minimumsbereich ein zusätzlicher Beitrag im Verlust auftritt.

In der Literatur sind dielektrische Messungen an Salol schon von Dixon *et al.* [1990] (dielektrische Spektroskopie von 1 MHz bis 20 GHz, Genauigkeit bei kleinen Verlusten ε'' durch lineare Darstellung nicht gut zu beurteilen), Hofmann *et al.* [1994] (10 MHz bis 10 GHz, kleinste gemessene Verluste ε'' 5×10^{-3} bzw. 3×10^{-2} bei Frequenzen ab 1 MHz) und Stickel *et al.* [1995] bzw. Hansen *et al.* [1998] (10 MHz bis 20 GHz, leider keine Spektren über 1 GHz sondern nur $f_{\max}(T)$, unter 1 GHz nur linear $\varepsilon''(f)/\varepsilon''(f_{\max})$ aufgetragen) zu finden. Dazu gibt es noch einzelne Messungen von 150 - 380 GHz bei zwei Temperaturen aus unserer Arbeitsgruppe [Lunkenheimer *et al.* 1997a, b]. Außerdem werden zum Vergleich Lichtstreuungs-Messungen von Li *et al.* [1992b] herangezogen.

Abbildung 4.5 ist ein breitbandiges dielektrisches Verlustspektrum von Salol. Die α -Relaxation ist dabei jeweils mit der Havriliak-Negami-Funktion (Gleichung 2.33) angepasst (durchgezogene Linien). Man findet eine gute Übereinstimmung für den Maximumsbereich, und die typischen Abweichungen in der Hochfrequenzflanke ab etwa 3 Dekaden oberhalb der Maximums-Frequenz. Betrachtet man diese Hochfrequenzflanke genauer, erkennt man bei tiefen Temperaturen, insbesondere bei der Messung an der bei 211 K gealterten Probe, noch deutlicher als bei Propylenglykol die Signatur eines zweiten Prozesses im Bereich dieser Flanke, der sich in den Messdaten als Schulter zeigt. Dieser Prozess ist vermutlich eine Johari-Goldstein β -Relaxation [Johari und Goldstein 1970]. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke ist weniger ausgeprägt als bei PG.

Für ausgewählte Temperaturen wurden mit Hilfe der Submillimeterspektroskopie (siehe Abschnitt 3.2.3) Messungen bis ca. 400 GHz durchgeführt, wobei die beiden Messkurven im Bereich ab 150 GHz von Lunkenheimer *et al.* [1997a, b] stammen. Damit wurde das dielektrische Minimum im oberen GHz-Bereich auch für Salol detailliert vermessen. Um einen Zusatzbeitrag im Bereich von ca. 10 \sim 100 GHz nachzuweisen, muss man zuerst die Niederfrequenzflanke des Bosonpeaks abschätzen. Da dessen Flanke mit $\varepsilon''(\nu) \sim \nu^n$ mit $n \geq 1$ [Cummins *et al.* 1997] erwartet wird, sollte man den Verlauf von ε'' zwischen der Hochfrequenzflanke des α -Prozesses ($\varepsilon''(\nu) \sim \nu^{-\beta}$) und dem mikroskopischen Peak mit $\varepsilon''(\nu) = A \cdot \nu^{-\beta} + B \cdot \nu^n$ beschreiben können. In Abbildung 4.5 ist dies mit $n = 1$ für zwei verschiedene Temperaturen gestrichelt dargestellt⁽³⁾, wobei für die Flanke des α -Prozesses die HN-Funktion ($\varepsilon''(\nu) \sim \nu^{-\alpha \cdot \beta}$) verwendet wurde. Man erkennt deutlich, dass ein zusätzlicher Beitrag existieren muss.

Dies ist deshalb bemerkenswert, da es in den 1990ern kontroverse Diskussionen gab, ob die Modenkopplungstheorie (siehe Abschnitt 2.3.4), die von Lichtstreuungs-Messungen bestätigt wurde [Li *et al.* 1992b], überhaupt auf dielektrische Daten anwendbar ist [Ediger *et al.* 1996, Barthel *et al.* 1990, Dixon *et al.* 1990, Schönhals *et al.* 1991]. Dies wurde insbesondere auch daran festgemacht, dass in Salol dieses Minimums im vermuteten Frequenzbereich nicht gefunden wurde. Es wurde vorgeschlagen, dass das Minimum der

⁽³⁾ $n = 1$ wurde deshalb gewählt, da für größere n die Flanke steiler wird und man somit für $n = 1$ den geringsten Zusatzbeitrag erhält. Um n tatsächlich bestimmen zu können, wären weitere Messungen zu noch höheren Frequenzen nötig gewesen. Da die Untersuchung des Bosonpeaks nicht das hauptsächliche Anliegen dieser Arbeit war, ist dies nicht erfolgt.

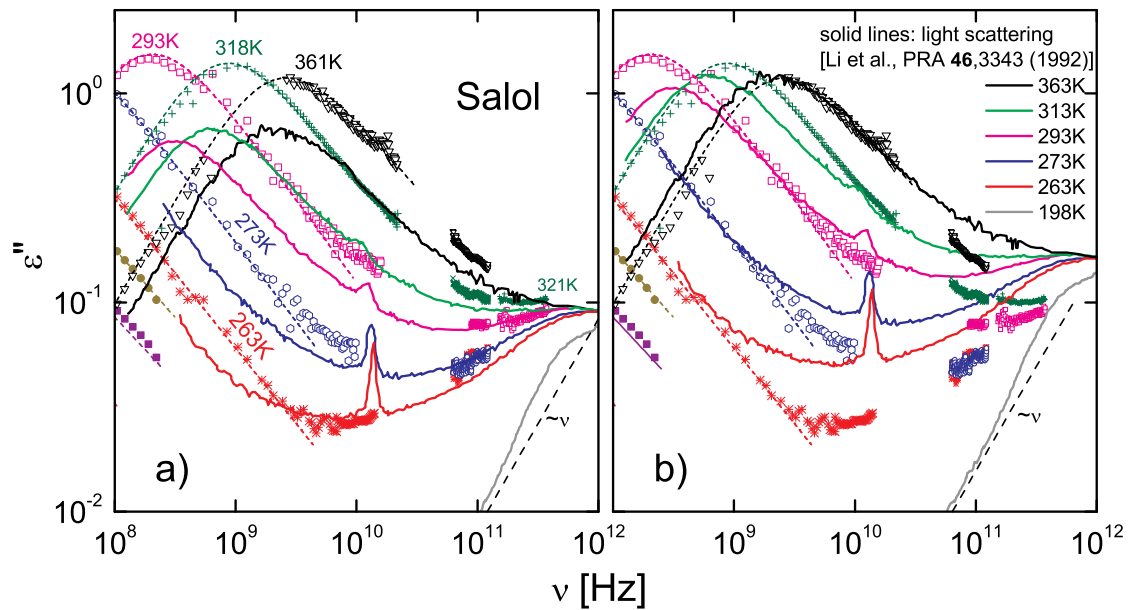


Abbildung 4.6: Vergleich des dielektrischen Verlustspektrums von Salol mit der Suszeptibilität aus Lichtstreuungs-Messungen von Li *et al.* [1992b]. Die Lichtstreuungsdaten $\chi''_{LS}(\nu)$ sind so skaliert, dass sie a) zum Boson-Peak bzw. b) zum α -Peak passen (siehe auch [Lunkenheimer und Loidl 2003]).

Lichtstreuung nur ein Ergebnis der Überlagerung der Flanken von α -Peak und Boson-Peak sei [Dixon *et al.* 1994], was allerdings deutlich zurückgewiesen wurde [Cummins und Li 1994]. Es zeigte sich allerdings, dass dieses Minimum häufig im dielektrischen Verlust erst bei höheren Frequenzen als in Lichtstreuungs-Messungen auftritt, weshalb es erst später (z. B. bei CKN und Glyzerin [Pimenov *et al.* 1996, Lunkenheimer *et al.* 1996, 1997c, 2000, Lunkenheimer 1999]) nachgewiesen werden konnte. Um die Unterschiede zwischen der dielektrischen Spektroskopie und der Lichtstreuung zu erklären war eine Variante der Modenkopplungstheorie notwendig, die die unterschiedliche Art der Kopplung an die Freiheitsgrade berücksichtigt [Franosch *et al.* 1997, Schilling und Scheidsteger 1997, Götze *et al.* 2000].

In Abbildung 4.6 wird der hochfrequente Teil der dielektrischen Daten mit der Lichtstreuung von Li *et al.* [1992b] verglichen. Das Verhältnis der Relaxationsstärken von α -Relaxation und mikroskopischem Peak fällt im dielektrischen Verlust $\varepsilon''(\nu)$ und in der Suszeptibilität $\chi''_{LS}(\nu)$ aus der Lichtstreuung unterschiedlich aus, da die Kopplungsmechanismen für die zwei Messmethoden unterschiedlich sind [Sokolov *et al.* 1995]. Deshalb wurde $\chi''_{LS}(\nu)$ so skaliert, dass die Relaxationsstärke entweder zum Boson-Peak (a)) oder zur α -Relaxation (b)) passt. Im ersten Fall kann man sehen, dass das flache Modenkopplungs-Minimum gut mit den dielektrischen Daten übereinstimmt, allerdings der Anstieg zu tiefen Frequenzen an der Flanke der α -Relaxation früher einsetzt. Im zweiten Fall sieht man eine gute Übereinstimmung am α -Peak bei der höchsten Tempe-

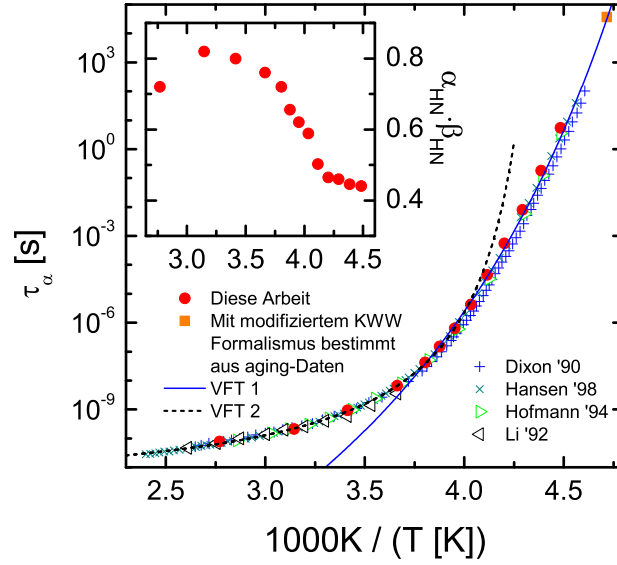


Abbildung 4.7: Relaxationskarte von Salol. Aufgetragen ist $\tau_\alpha(T)$ gegen $1000/T$. Zusätzlich zu den Parametern der Havriliak-Negami Funktionen in Abb. 4.5 (●) sind $\tau_\alpha(T)$ -Daten aus [Dixon *et al.* 1990] (+), [Hansen *et al.* 1998] (×), [Hofmann *et al.* 1994] (▷), [Li *et al.* 1992b] (◁), eingezeichnet. Die durchgezogene Linie (—) ist eine Anpassung mit der Fogel-Fulcher-Tammann Funktion. Wie man sieht, ist die Anpassung der gesamten Daten mit einem VFT-Gesetz nicht möglich; für die Hochfrequenzdaten wird eine zweite Anpassung (----) benötigt. Der einzelne Punkt unterhalb T_G (■) wurde mit Hilfe der in Abschnitt 2.4.2 und 4.2 erläuterten Auswertung der aging-Daten ermittelt. Im Einschub ist der Betrag des Exponenten der rechten Flanke der HN-Funktion ($\alpha_{HN} \cdot \beta_{HN}$, ●) dargestellt.

ratur (361 bzw. 363 K) und Abweichungen in der Steigung von $\chi''_{LS}(\nu)$ am α -Peak bei den niedrigeren Temperaturen auftreten. Außerdem ist die Relaxationsstärke des α -Peaks in $\chi''_{LS}(\nu)$ bei den niedrigeren Temperaturen geringer, was eventuell auf etwas zu niedrige Werte am unteren Rand des Frequenzspektrums schließen lässt.

Die Vergleich zwischen Lichtstreuung und dielektrischer Spektroskopie ist zum Beispiel von Lunkenheimer und Loidl [2003] an anderen Substanzen schon ausführlich diskutiert worden. In Glyzerin und PC zeigen sich dabei deutliche Unterschiede: Bei Glyzerin sind die Relaxationszeiten der α -Relaxation und des Boson-Peaks für Lichtstreuung und dielektrische Spektroskopie beinahe gleich und nur das Verhältnis der Relaxationsstärken (α -Peak gegenüber Boson-Peak) deutlich unterschiedlich. Diese Situation ist auch bei Salol gegeben (zumindest bei der α -Relaxation, der Boson-Peak wurde ja nicht bis zum Maximum vermessen). In Propylencarbonat unterscheidet sich die Position der Maxima der α -Relaxation bei den verglichenen Messmethoden. Dieses unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Gläser wird von Lunkenheimer und Loidl [2003] auf die unterschiedlichen Bindungsarten (Wasserstoffbrücken bei Glyzerin, van der Waals-WW bei PC)

zurückgeführt. Neuere vergleichende Arbeiten von Brodin und Rössler [2005] und von Buchenau *et al.* [2006] zeigen allerdings auch in Glyzerin deutliche Unterschiede in den Relaxationszeiten, allerdings deutlich geringer als bei PC. In ionenleitenden Glasbildnern wie CKN ist der Vergleich nicht so einfach möglich, da bei der α -Relaxation in $\varepsilon''(\nu)$ aufgrund der Leitfähigkeit kein Maximum gibt [Lunkenheimer und Loidl 2003].

In Abbildung 4.7 ist die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit $\tau_\alpha(T)$ von Salol im Vergleich mit Literaturdaten anderer dielektrischer Messungen [Dixon *et al.* 1990, Hansen *et al.* 1998, Hofmann *et al.* 1994] und mit Daten aus der Lichtstreuung [Li *et al.* 1992b] dargestellt. Dabei ist $\tau_\alpha(T)$ bei den eigenen Messungen der Fitparameter aus der Anpassung mit der Havriliak-Negami-Funktion, bei den Literaturdaten meist die Position des Maximums⁽⁴⁾ ($\tau = 1/2\pi\nu_{\text{Peak}}$). Es zeigt sich, dass im Gegensatz zu Glyzerin und PG eine Anpassung des gesamten Temperaturbereichs mit einer einzigen VFT-Funktion nicht möglich ist. Dies bestätigt die entsprechenden Ergebnisse der anfangs diskutierten Literatur (siehe z. B. [Stickel *et al.* 1995, Hansen *et al.* 1998]). Vielmehr muss für den hochfrequenten Teil (τ_α klein) eine zweite VFT-Funktion mit anderen Parametern angenommen werden. Außerdem ist im Einschub von Abbildung 4.7 die Steigung der hochfrequenten Flanke der α -Relaxation $\alpha_{\text{HN}} \cdot \beta_{\text{HN}}$ (siehe Abschnitt 2.3.2.1) dargestellt, die zu höheren Temperaturen hin größer wird. Einzige Ausnahme bildet hier die Messung bei 361 K, bei der vermutlich die α -Relaxation von dem durch die MCT vorhergesagten Zusatzbeitrag überlagert wird und somit breiter erscheint. Allerdings sättigt die Breite bei $\alpha_{\text{HN}} \cdot \beta_{\text{HN}} < 1$, es wird also auch bei den höchsten Temperaturen kein Debye-Verhalten erreicht. Da in der diskutierten Literatur keine Anpassungen mit KWW oder HN gezeigt wurden, kann dieses Verhalten leider nicht mit den älteren Ergebnissen verglichen werden.

⁽⁴⁾Für [Hansen *et al.* 1998, Hofmann *et al.* 1994] gilt dies auf jeden Fall, Li *et al.* [1992b] (Lichtstreuung) verwenden hingegen die Fitparameter einer KWW-Funktion. Bei [Dixon *et al.* 1990] ist die Formulierung nicht ganz eindeutig, allerdings lässt die Formulierung in [Dixon 1990] (gleiche Daten) auch eher auf die Maximumsfrequenz schließen.

4.1.3 Xylitol

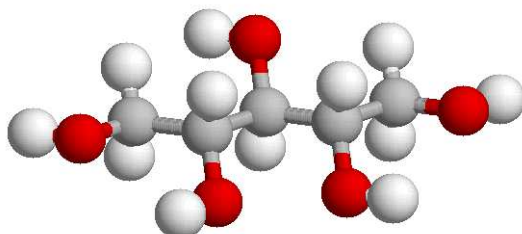


Abbildung 4.8: Schematische Molekülstruktur von Xylitol: Grau = Kohlenstoff, Hellgrau = Wasserstoff, Rot = Sauerstoff.

Xylitol ($C_5H_{12}O_5$ 1,2,3,4,5-Pentanpentol, Struktur siehe Abb. 4.8) besteht aus 5 gleichen Gruppen $H-C-OH$, die als von Wasserstoff-Atomen abgeschlossene Kette vorliegt. Es ist also der einfachste fünfwertige Alkohol und unterscheidet sich von Glycerin ($C_3H_8O_3$) nur durch die Anzahl der $H-C-OH$ Gruppen. Bei der Bildung der räumlichen Anordnung spielen bei allen Molekülen aus dieser Reihe (Glykol, Glycerin, Threitol, Xylitol, Sorbitol) die Wasserstoffbrücken die dominierende Rolle. Im Gegensatz zu Glycerin ist es allerdings ein klassisches Typ-B-System [Kudlik *et al.* 1995], das eine eindeutige langsame β -Relaxation aufweist.

In Abbildung 4.9 ist der dielektrische Verlust im Bereich zwischen 10^{-1} und $1,2 \cdot 10^{11}$ Hz dargestellt, wobei hier die Probe bei den Messungen unterhalb der Glas-temperatur ($T_G = 249$ K [Minoguchi *et al.* 2003]) nicht im thermodynamischen Gleichgewicht war. Die Messungen wurden bei einer Kühlrate von 0,4 K/min durchgeführt, und sind als [Wehn *et al.* 2007] veröffentlicht.

Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Systemen PG und Salol sieht man einen deutlich ausgeprägten β -Relaxations-Peak. Durch ihre größere Relaxationsstärke ist die β -Relaxation auch bei höheren Temperature (zw. 270 und 310 K) noch daran zu erkennen, dass der dominierende α -Peak nach rechts verbreitert ist und der Abfall der Hochfrequenzflanke dann bei höheren Frequenzen *stärker* abfällt. In der Abbildung ist dies mit Hilfe von zwei gestrichelt roten Linien für die Messung bei 280 K verdeutlicht.

Bei 260 und 270 K deutet sich schon der Bereich des dielektrischen Minimums wie bei Salol an, allerdings ist es durch den flacheren Abfall des hochfrequenten Teils der in Xylitol stärkeren β -Relaxation zu höheren Frequenzen verschoben und bei den gemessenen Frequenzen noch nicht so klar zu erkennen wie bei Salol. Insbesondere ist ein Zusatzbeitrag im Minimumsbereich (Modenkopplungs-Minimum) dadurch nicht klar nachzuweisen.

Zusätzlich ist in Abbildung 4.9 der dielektrische Verlust für verschiedene Temperaturen mit der Summe aus einer Havriliak-Negami- und einer Cole-Cole-Funktion angepasst, um die Relaxationszeiten der α - und der β -Relaxation zu bestimmen. Um die Übersichtlichkeit zu wahren, werden dabei nicht alle ausgewerteten Temperaturen gezeigt. Man

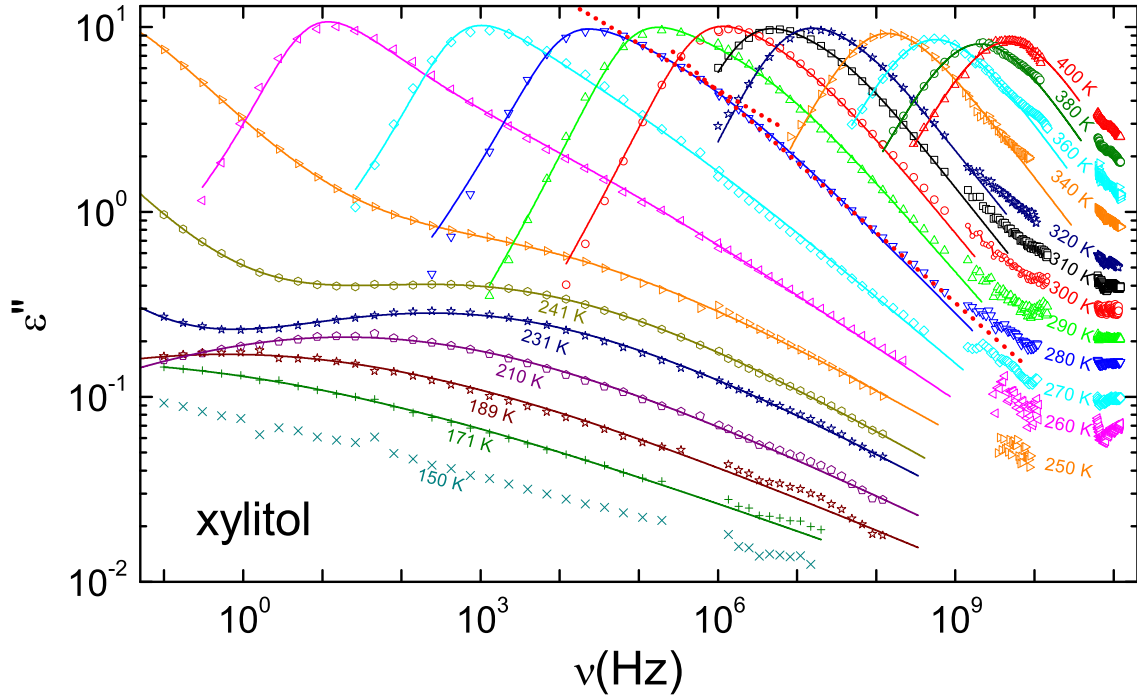


Abbildung 4.9: Breitbandiges dielektrisches Verlustspektrum von Xylitol (siehe auch [Wehn *et al.* 2007]). Zwischen 260 und 400 K werden Spektren alle 10 K gezeigt. Unterhalb der Glas temperatur ($T_G = 249$ K [Minoguchi *et al.* 2003]) sind die gezeigten Kurven nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Die gepunktet roten Linien sollen für die Messung bei 280 K die Auswirkung der β -Relaxation auf die Kurvenform verdeutlichen (siehe Text). Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen der Messkurven mit einer Summe aus einer HN-Funktion und einer CC-Funktion (Gleichungen 2.34, 2.35).

kann erkennen, dass die Anpassung für alle Temperaturen gut funktioniert.

Bei Temperaturen bis $T \leq 300$ K wird dabei die Havriliak-Negami-Funktion zu einer Cole-Davidson-Funktion, da die symmetrische Verbreiterung nicht benötigt wird ($\alpha_{HN} = 1$). Nur für die höheren Temperaturen war in der doppelt logarithmischen Auftragung eine Anpassung mit Steigung 1 für die linke Flanke nicht mehr möglich.

In Abbildung 4.10 (a) sind die aus der Anpassung bestimmten Relaxationszeiten dargestellt. Die geschlossenen Dreiecke (\blacktriangledown , \blacktriangle) sind durch die Anpassung in Abbildung 4.9 bestimmt, und aus den Parametern τ_α und β wurde die mittlere Relaxationszeit $\langle\tau_\alpha\rangle$ berechnet⁽⁵⁾. Die Kreuze (\times) sind von Paluch *et al.* [2003] ebenso durch ablesen der Maxima bestimmt, wie die offenen Kreise (\circ) aus den Daten in Abb. 4.9. Der einzelne Stern (\star) ist durch ein Alterungsexperiment bestimmt worden (siehe Abschnitt 4.2.4).

⁽⁵⁾Für eine Cole-Davidson-Funktion ist diese $\langle\tau_\alpha\rangle = \tau_{CD} \cdot \beta_{CD}$. Da bei der verwendeten HN-Funktion α_{HN} nahe 1 war, verwende ich angenähert $\langle\tau_\alpha\rangle \approx \tau_{HN} \cdot \beta_{HN}$

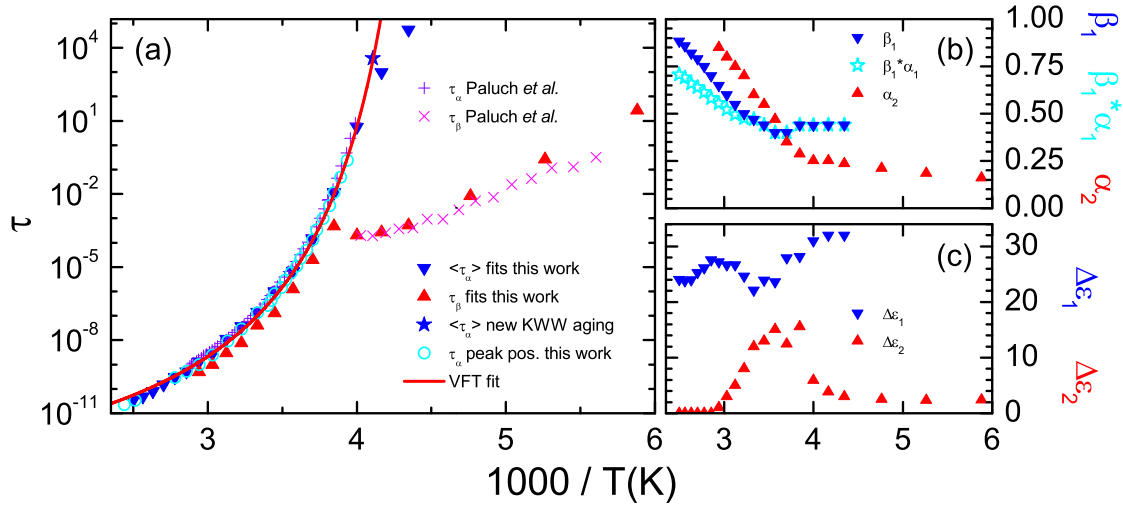


Abbildung 4.10: Vergleich der Relaxationszeiten von Xylitol mit Werten von Paluch *et al.* [2003]. Zum Unterschied in der Bestimmung der Relaxationszeiten siehe Text. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung mit dem VFT-Gesetz. Die kleinen Graphen (b) und (c) zeigen die weiteren Parameter zur Anpassung von Xylitol mit einer Summe aus einer HN-Funktion und einer CC-Funktion.

Man erkennt, dass alle Relaxationszeiten eine gute Übereinstimmung zeigen. Insbesondere ergibt das Ablesen der Maximumsfrequenz und die Berechnung von $\langle \tau_\alpha \rangle$ aus einer Anpassung offenbar die gleiche Relaxationszeit. Die β -Relaxationszeit scheint im Bereich der Glastemperatur vom erwarteten Arrhenius-Verhalten abzuweichen, und knapp oberhalb T_G sogar etwas wieder anzusteigen, bevor sie dann sehr ähnlich der α -Relaxation verläuft, bevor sie nicht mehr voneinander zu trennen sind. Diese Abweichung in der Nähe der Glastemperatur, insbesondere auch das beobachtete Minimum, wurde von Dyre und Olsen [2003] im *minimal model* vorhergesagt. Auf dieses Verhalten und entsprechende Literatur dazu wird im Abschnitt 4.2.4 genauer eingegangen.

4.2 Physikalische Alterung

Um die Alterungseffekte an den untersuchten glasbildenden Substanzen zu untersuchen, wurden die Proben in einem Flüssigkeitskondensator präpariert (siehe 3.2.1.1) und von einer Temperatur deutlich über T_G ausgehend schnell abgekühlt. Dafür wurde entweder mit einem geschlossenen Helium-Kühlsystem (siehe 3.1.1) oder, wenn T_G deutlich über Raumtemperatur liegt, mit dem selbstgebauten Ofen (siehe 3.1.3) so schnell wie möglich abgekühlt. Sobald die Temperatur, bei der gemessen werden sollte (T_{age}), erreicht wurde, wurde die Zeit auf Null gestellt und die Messung gestartet. Die dadurch erhaltenen Spektren $\varepsilon''(\nu; t_{\text{age}})$ (respektive $\varepsilon'(\nu; t_{\text{age}})$, $M''(\nu; t_{\text{age}})$) werden im folgenden für verschiedene

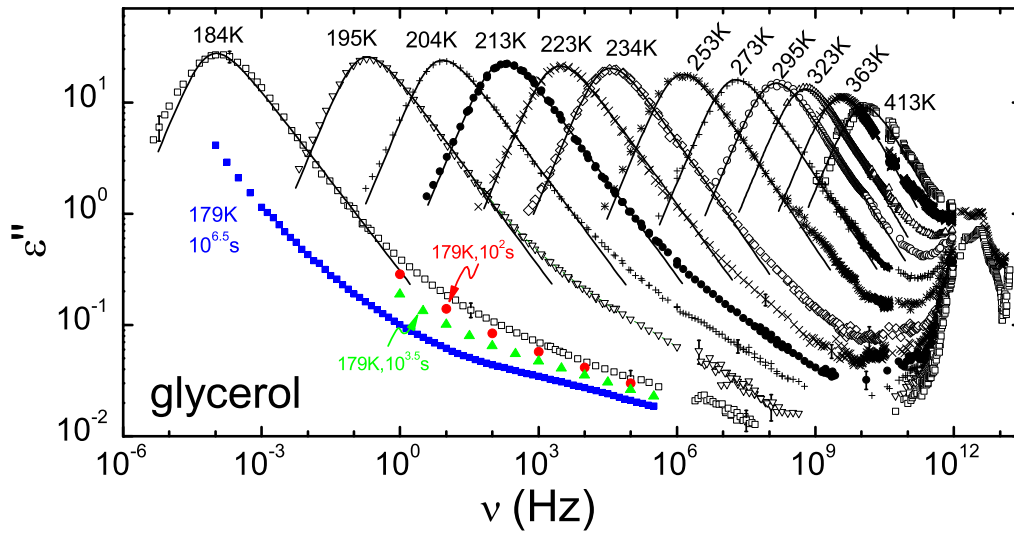


Abbildung 4.11: Breitbandiges Spektrum von Glycerin mit Daten zur Alterung bei 179 K. Neben den breitbandigen Ergebnissen [Lunkenheimer *et al.* 2000] aus temperaturabhängigen Messungen sind die frequenzabhängigen Spektren [Schneider *et al.* 2000b] für eine Wartezeit t_{age} von 10^2 (●), $10^{3,75}$ (▲) und $10^{5,75}$ (■) s dargestellt. Man erkennt wie sich das Spektrum mit der Zeit nach links verschiebt und die von Schneider *et al.* [2000b] beschriebene Schulter im Bereich der Hochfrequenzflanke erscheint.

glasbildende Substanzen gezeigt und analysiert.

4.2.1 Frequenzabhängige Spektren mit gealterten Sub T_G Spektren

Zuerst werden die frequenzabhängigen Spektren $\varepsilon''(\nu)$ für verschiedene Wartezeiten t_{age} zusammen mit den frequenzabhängigen dielektrischen Spektren für verschiedene Temperaturen gezeigt, um die Entwicklung der Spektralform und -lage mit der Wartezeit erkennen zu können.

4.2.1.1 Glycerin

In Abb. 4.11 sind die bereits bekannten frequenzabhängigen Spektren von Glycerin [Lunkenheimer *et al.* 2000] dargestellt. Man erkennt, wie sich von hohen zu tiefen Temperaturen die dominierende α -Relaxation zu niedrigeren Frequenzen verschiebt und gleichzeitig der Excess Wing (Hochfrequenzflanke) im Spektrum immer deutlicher zu Tage tritt. Zusätzlich sind nun beispielhaft einige frequenzabhängige Spektren der Alterungs-Messung bei 179 K für drei verschiedene Wartezeiten eingezeichnet. Man erkennt, wie sich das Spektrum am Anfang des Alterungs-Prozesses nur sehr wenig vom Spektrum der Glas-

temperatur (185 K) unterscheidet und dann mit der Wartezeit zu tieferen Frequenzen hin verschoben wird. Dieses Verhalten ist mit dem Konzept der fiktiven Temperatur (Abschnitt 2.4.1) leicht zu verstehen: Nach dem schnellen Abkühlen ist im System anfangs der Zustand bei $T_G = 185$ K eingefroren ($T_f \approx T_G$), strebt dann während des Alterns aber in den Gleichgewichtszustand, wo $T_f = T = 179$ K gilt, der bei $t_{\text{age}} \approx 10^{5,5}$ s erreicht wird.

Des Weiteren ist zu erkennen, wie sich die spektrale Form an der Hochfrequenzflanke ändert und sich die Ausbildung einer β -Relaxation schon leicht andeutet (negative Krümmung der Kurve bei ca. 10^3 Hz). Dies stützt die Idee, dass es sich bei der Hochfrequenzflanke um eine versteckte β -Relaxation handelt (vgl. Abschnitt 2.3.3, [Schneider *et al.* 2000b]).

4.2.1.2 Salol

In Abb. 4.12 sind die in Abschnitt 4.1.2 schon näher diskutierten breitbandigen dielektrischen Daten zusammen mit den Spektren für die Alterung bei 212 K für drei verschiedene Wartezeiten für Salol ($T_G = 218$ K) dargestellt. Die dielektrischen Spektren schieben mit steigender Wartezeit t_{age} zu tieferen Frequenzen bzw. niedrigeren Verlusten. Da die Spektren im Bereich der Hochfrequenzflanke (bzw. β -Relaxation) aufgenommen wurden, ist

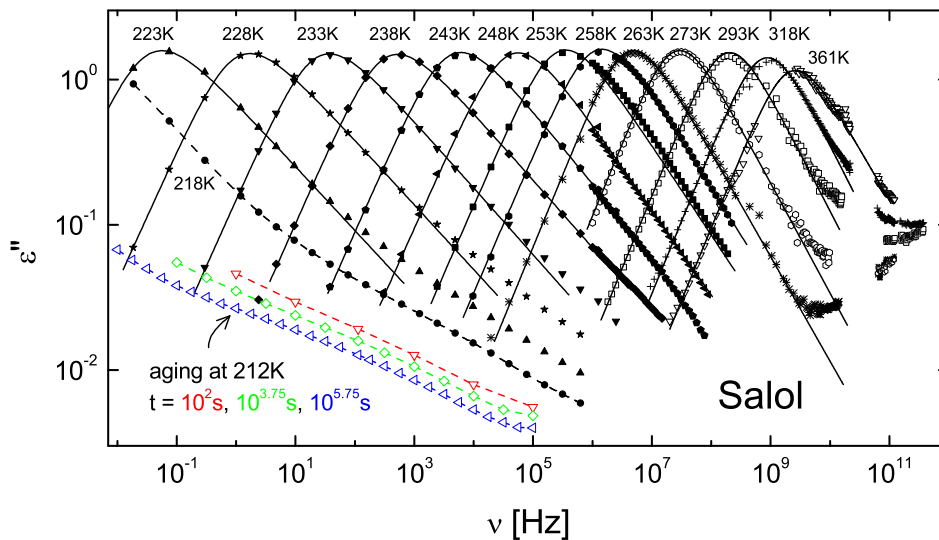


Abbildung 4.12: Breitbandiges dielektrisches Spektrum von Salol mit Messkurven für Alterung bei 212 K. Wie erwartet, schiebt das Spektrum bei längeren Wartezeiten zu tieferen Frequenzen hin. Die in schwarz (geschlossene Symbole) dargestellten temperaturabhängigen Spektren und ihre Anpassung (Linien) sind schon in Abschnitt 4.1.2 genauer beschrieben. Die Farbigen Spektren (offene Symbole mit gestrichelten Linien zur Führung des Auges) sind für Alterung bei 212 K nach verschiedenen Wartezeiten aufgenommen.

es zunächst einmal nicht klar, ob sich eher die Relaxationszeit oder die Relaxationsstärke ändert. Auf diese Fragestellung im Zusammenhang mit der Temperaturabhängigkeit der β -Relaxation wird bei der Diskussion der Messungen am Typ-B-System Xylitol (Abschnitt 4.2.4) genauer eingegangen. Zusätzlich erkennt man schon deutlicher als bei bei Glyzerin und Propylenglycol Anzeichen für eine β -Relaxation als Ursache für die Hochfrequenzflanke.

4.2.1.3 Xylitol

Das klassische Typ-B-System Xylitol zeigt im dielektrischen Verlustspektrum (siehe Abb. 4.13) eine klare β -Relaxation und keine Hochfrequenzflanke (Excess Wing) mehr. Diese β -Relaxation führt im Bereich der Glastemperatur zu einem deutlichen zweiten Maximum in $\varepsilon''(\nu)$, das bei höheren Temperaturen in ein Plateau übergeht und dann

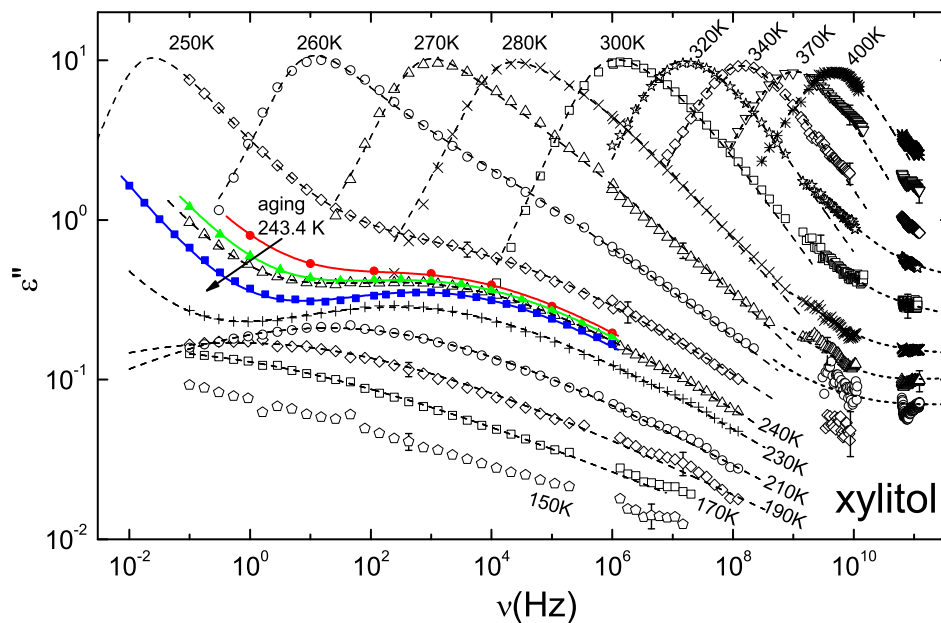


Abbildung 4.13: Breitbandiges Spektrum von Xylitol (Daten und Anpassung wie in Abb.4.9) mit Spektren der bei $T_{\text{age}} = 243.4\text{ K}$ gealterten Probe. Xylitol hat im Gegensatz zu den zuvor gezeigten Substanzen keinen Excess Wing sondern eine klare β -Relaxation, die bei hohen Temperaturen immer stärker mit der α -Relaxation überlappt, es ist also ein klassisches Typ-B-System. Über 1 GHz sind gestrichelt Linien gezeigt, die den Bereich des dielektrischen Minimums andeuten sollen. Bei Xylitol sind auch Nichtgleichgewichts-Spektren unterhalb $T_G \approx 250\text{ K}$ dargestellt. Die gealterten Spektren bei 243,4 K sind für $t_{\text{age}} = 10^2(\bullet)$, $10^3(\blacktriangle)$ und $10^{6.18}(\blacksquare)$ s gezeigt, die Linien sind die in Abb. 4.23 beschriebenen Fits. Man erkennt, dass die das Spektrum bei 243.4 K nach 1000 s nahezu identisch mit der Nichtgleichgewichts-Kurve bei 240 K ist. (nach [Wehn *et al.* 2007])

nach und nach ganz mit der α -Relaxation verschmilzt und schließlich nicht mehr zu erkennen ist.

In Abbildung 4.13 sind neben dem frequenzabhängigen dielektrischen Verlust $\varepsilon''(\nu)$ bei verschiedenen Temperaturen, wobei die Spektren unterhalb der Glastemperatur $T_G = 249$ K [Minoguchi *et al.* 2003] nicht im thermodynamischen Gleichgewicht sind, auch in Farbe drei frequenzabhängige Messungen zu sehen, die nach schnellem Abkühlen auf 243.4 K zu verschiedenen Zeiten aufgenommen wurden. Betrachtet man die dielektrischen Spektren der bei 243.4 K gealterten Probe genauer, erkennt man eine interessante Übereinstimmung: Die Kurve nach $t_{\text{age}} = 1000$ ist nahezu deckungsgleich mit der Kurve, die bei der temperaturabhängigen Messung bei 240 K, also unterhalb der Glastemperatur $T_G \approx 250$ K (nicht im thermodynamischen Gleichgewicht) aufgenommen wurde. Die beiden Proben sind also im gleichen Zustand bzw. weisen die gleiche fiktive Temperatur T_f auf. Es scheint also tatsächlich keinen Unterschied zu machen, ob man bei tieferer Temperatur misst oder länger wartet; die Probe verhält sich nur gemäß ihrer fiktiven Temperatur zum Zeitpunkt der Messung.

Betrachtet man die spektrale Form im Bereich der β -Relaxation, kann man erst einmal nicht genau unterscheiden, ob beim Altern nur die Intensität der Relaxation geringer wird oder sich auch ihr Maximum zu tiefen Frequenzen verschiebt. Um dies zu klären wird die Frequenzabhängigkeit der Daten im Abschnitt 4.2.4 noch genauer untersucht. Es sieht allerdings nicht so aus, dass sich dieses Verhalten von dem der temperaturabhängigen Messungen außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts (150 - 240 K) unterscheidet.

4.2.1.4 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]_{0.4}[\text{KNO}_3]_{0.6}$

Da in Glasbildnern aus einer ionischen Schmelze wie $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]_{0.4}[\text{KNO}_3]_{0.6}$ (CKN) die ionische Leitfähigkeit bei der Darstellung von $\varepsilon''(\nu)$ mit ihrem Anstieg zu tiefen Frequenzen die Spektren dominiert und so die Relaxation nicht mehr zu sehen ist, wird häufig der dielektrische Modulus ($M^* := 1/\varepsilon^*$) verwendet. Der Imaginärteil $M''(\nu)$ zeigt dann ein Maximum ähnlich dem in $\varepsilon''(\nu)$ in molekularen Glasbildnern. Diese Spektren sind in Abbildung 4.14 gezeigt.

Man erkennt breite Maxima, die bei sinkender Temperatur zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben werden. Vergleicht man deren Lage aber mit typischen molekularen Glasbildnern wie Glycerin, dann erkennt man, dass der Peak für $T_G = 333$ K nicht bei ca. 10^{-2} Hz sondern bei ca. 10 Hz liegt. Dies ist einerseits auf die Verwendung des Modulus und andererseits auch auf die Entkoppelung der dielektrischen α -Relaxation von der strukturellen α -Relaxation bei tiefen Temperaturen zurückzuführen [Pimenov *et al.* 1996]. Durch die Lage der Maxima bei höheren Frequenzen kann bei ionenleitenden Glasbildnern auch bei Temperaturen im Bereich von T_G und etwas darunter die linke Flanke des Maximums untersucht werden. Vergleicht man die zu verschiedenen Wartezeiten bei 320 K aufgenommenen Messkurven mit der Temperaturabhängigkeit, so erkennt man, dass zu längeren Wartezeiten hin das Maximum zu tieferen Frequenzen verscho-

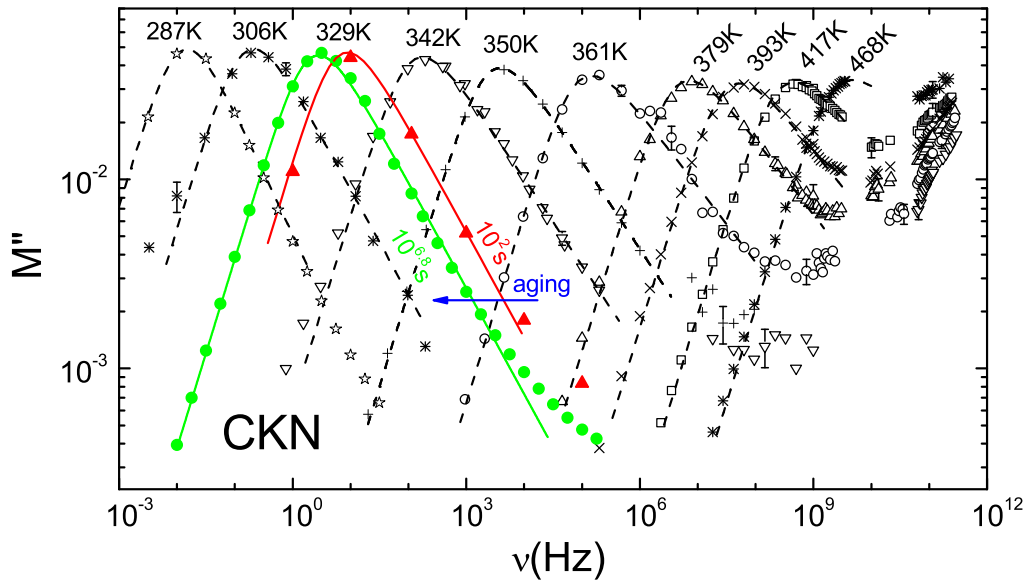


Abbildung 4.14: Breitbandiges dielektrisches Spektrum von $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]_{0.4}[\text{KNO}_3]_{0.6}$ (Daten und Anpassungen aus [Pimenov *et al.* 1996]: offene Symbole und gestrichelte Linien) mit Spektren für eine bei 329 K gealterte Probe und deren Anpassung mit einer CD-Funktion (volle Symbole und Linien). Dargestellt ist der Imaginärteil M'' des dielektrischen Modulus gegen die Frequenz ν . Eine Besonderheit ist die Möglichkeit, die tieffrequente Flanke des Maximums auch bei Temperaturen unterhalb der Glas-temperatur ($T_G = 333 \text{ K}$) zu messen.

ben wird, eben gerade genau so, wie es auch eine Verringerung der Temperatur bewirken würde. Bei Messungen außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts unterhalb der Glas-temperatur ist das Altern also mit einer Änderung der fiktiven Temperatur gleichzusetzen.

4.2.2 Zeitabhängigkeit der Alterung - klassische Auswertung mit konventionellem KWW

Um das Verhalten einiger der untersuchten glasbildenden Substanzen unterhalb der Glas-temperatur bei physikalischer Alterung besser zu verstehen wird im Folgenden die Zeitabhängigkeit der Messgrößen analysiert. Die Entwicklung des dielektrischen Verlustes ε'' mit der Wartezeit t_{age} wird hierfür für die verschiedenen gemessenen Frequenzen aufgetragen und zunächst mit der klassischen zeitabhängigen Kohlrausch-William-Watts-Funktion (KWW) (vgl. Gleichung 2.29), also einem gestreckt exponentiellen Verhalten, angepasst:

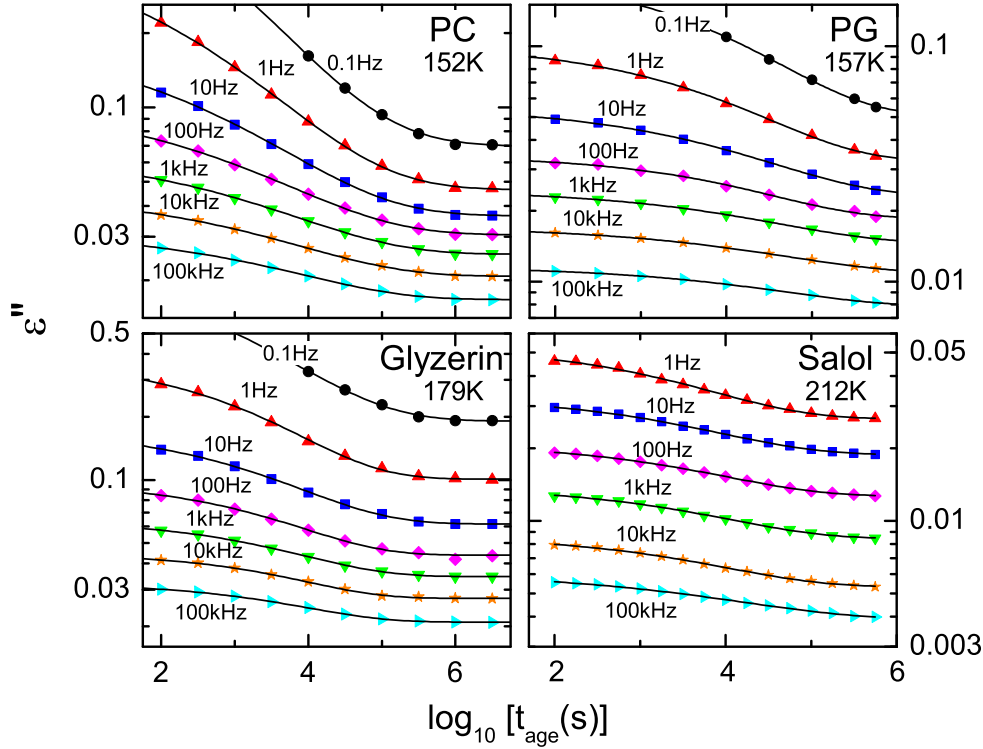


Abbildung 4.15: Zeitabhängigkeit des dielektrischen Verlustes von Propylencarbonat (PC), Propylenglycol (PG), Glyzerin und Salol für verschiedene Frequenzen nach [Lunkenheimer *et al.* 2006]. Die Zeitabhängigkeiten sind für jede Frequenz mit einer eigenen klassischen KWW-Funktion (Gleichung 4.2) angepasst (Linien). Die Parameter der angepassten Kurven sind in Abbildung 4.16 dargestellt.

$$\varepsilon''(t) = \varepsilon''_{\text{st}} + (\varepsilon''_{\text{eq}} - \varepsilon''_{\text{st}}) \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau_{\text{age}}} \right)^{\beta_{\text{age}}} \right\} \quad (4.2)$$

Die Messergebnisse $\varepsilon''(t_{\text{age}})$ sind am Beispiel von Propylencarbonat (PC), Propylenglycol (PG), Glyzerin und Salol zusammen mit angepassten KWW-Kurven (durchgezogene Linien) in Abbildung 4.15 dargestellt. Man erkennt eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen Werte mit dem KWW-Gesetz. Hierbei ist zu beachten, dass analog zur Literatur Leheny und Nagel [1998], Schneider *et al.* [2000b] die Anpassung bei einer Substanz für jede Frequenz mit einem eigenen Parametersatz ($\varepsilon''_{\text{st}}$, $\varepsilon''_{\text{eq}}$, τ_{age} , β_{age}) durchgeführt wurde.

Die Parameter τ_{age} und β_{age} sind in Abbildung 4.16 dargestellt. Man erkennt dabei zuerst, dass die Werte für β_{age} sehr klein sind, wie schon in Abschnitt 2.4.2 diskutiert wurde. Sie liegen alle unter 0.4, was deutlich unter den typischen Werten für die Verbreiterung der α -Relaxation in den gezeigten Substanzen liegt.

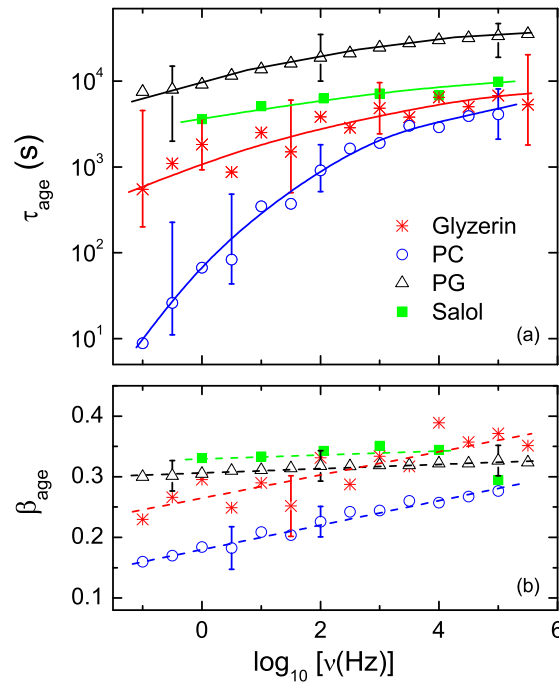


Abbildung 4.16: Parameter τ_{age} und β_{age} der klassischen KWW-Funktionen aus Abbildung 4.15 für PC, PG, Glycerin und Salol. Die Linien sollen das Auge führen [Lunkenheimer *et al.* 2006].

Des Weiteren fällt auf, dass bei freier Wahl der Parameter diese eine deutliche Abhängigkeit von der Messfrequenz zeigen. Bei Propylenglycol (PG) wurde der Parameter β_{age} für alle Frequenzen nahezu gleich gehalten um zu zeigen, dass dies möglich ist, ohne die Qualität der Anpassung an die Messkurven deutlich zu verschlechtern. Bei PG zeigt sich dabei auch eine deutlich geringere Abhängigkeit der Abklingzeit τ_{age} von der Frequenz. Man hat also bei β_{age} eine relativ grosse Freiheit für den Parameter, wenn man τ_{age} entsprechend anpasst.

Dies lässt eine gewisse gegenseitige Abhängigkeit (Korrelation) der Parameter τ_{age} und β_{age} vermuten, die auch bei den anderen Substanzen zu sehen ist: Bei Propylencarbonat (PC) ist die Frequenzabhängigkeit beider Parameter besonders gross, bei Glycerin sind die auffällig alternierend höheren und niedrigeren Werte im Verlauf der Frequenzabhängigkeit sowohl bei β_{age} als auch bei τ_{age} gleichermaßen zu sehen. Dabei stammen die Parameter bei $\log_{10}(\nu) = (-0.5, 0.5, 1.5, \dots, 5.5)$ von in Abbildung 4.15 nicht gezeigten Kurven, bei denen die Messwerte aus messtechnischen Gründen erst bei 1000 s beginnen. Die fehlenden Punkte am Anfang der Messung scheinen die korrelierten Parameter beide zu etwas niedrigeren Werten zu verschieben.

Auch Leheny und Nagel [1998] haben schon festgestellt, dass Form der Kurve eine leichte, aber signifikante Frequenzabhängigkeit zeigen. Um dies zu überprüfen haben sie einmal β_{age} und einmal τ_{age} festgehalten, um jeweils die Variation des zweiten Parameters

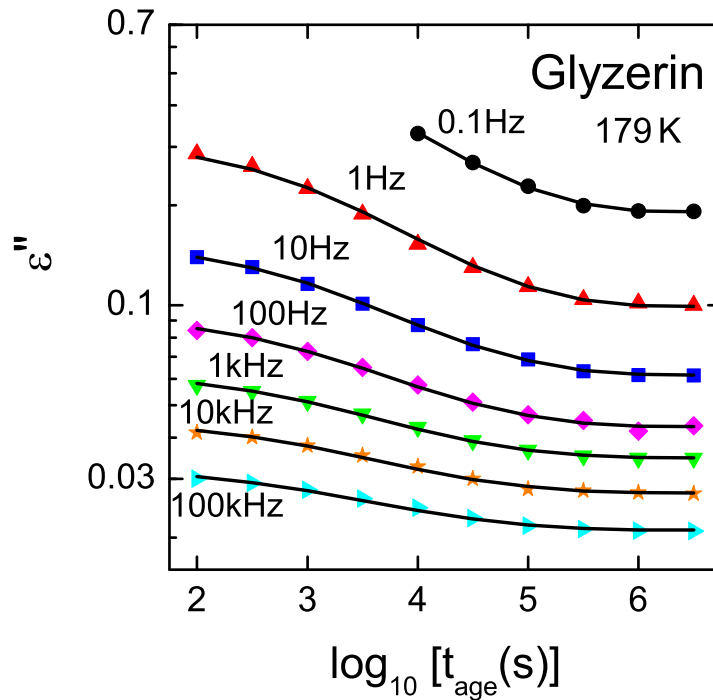


Abbildung 4.17: Auswertung Zeitabhängigkeit mit modifiziertem KWW an Glyzerin, das bei 179 K gealtert wurde. Die durchgezogenen Linien sind mit der in Abschnitt 2.4.2 beschriebenen Methode und Formel 2.50 angepasst. Die Parameter ν_{st} , ν_{eq} und β_{age} sind dabei für alle Frequenzen gleich (siehe Tabelle 4.1), während das Parameterpaar $\varepsilon''_{st}(\nu)$ und $\varepsilon''_{eq}(\nu)$ für jede Frequenz unterschiedlich ist [Lunkenheimer *et al.* 2005].

mit der Frequenz zu überprüfen (siehe Abbildung 10 in [Leheny und Nagel 1998]). Dabei gehen sie offenbar auch von einer gewissen Korrelation der Parameter aus.

Betrachtet man die physikalische Alterung als strukturelle Anpassung des Zustands eines Glases an den des Gleichgewichts, so ist ein unterschiedliches Alterungsverhalten, insbesondere eine unterschiedliche Zeitabhängigkeit der Anpassung bei verschiedenen Messfrequenzen nicht zu verstehen, solange während der Alterung nicht ein Übergang zwischen zwei von verschiedenen physikalischen Prozessen dominierten Bereichen stattfindet⁽⁶⁾. Deshalb sollten eigentlich die Parameter τ_{age} und β_{age} nicht frequenzabhängig sein.

⁽⁶⁾Dies könnte z. B. der Fall sein, wenn die α -Relaxation während des Alterns auf zu tieferen Frequenzen hin schiebt, eine Messung bei *fester* Frequenz also erst von der α - und dann von der β -Relaxation dominiert wird.

4.2.3 Auswertung der Zeitabhängigkeit an *Typ-A*-Systemen mit modifiziertem KWW

Die gleichen Messkurven $\varepsilon''(\nu, t_{\text{age}})$ werden im Folgenden auch mit dem in Abschnitt 2.4.2 beschriebenen modifiziertem KWW-Gesetz ausgewertet. Dabei werden die Formeln 2.50 und 2.48 wie beschrieben verwendet. Da wie vorher beschrieben kein Grund für eine Frequenzabhängigkeit der Geschwindigkeit der zeitlichen Anpassung und des Streckparameters β_{age} besteht, wurden die Messergebnisse $\varepsilon''(t_{\text{age}})$ für alle Frequenzen ν gemeinsam mit den gleichen Parametern ν_{st} , ν_{eq} und β_{age} und für jede Frequenz mit einem zusätzlichen Parametersatz $\varepsilon''_{\text{st}}(\nu)$ und $\varepsilon''_{\text{eq}}(\nu)$ angepasst. Will man Messkurven von N Frequenzen simulieren, benötigt man deshalb $2 \cdot N + 3$ Parameter.

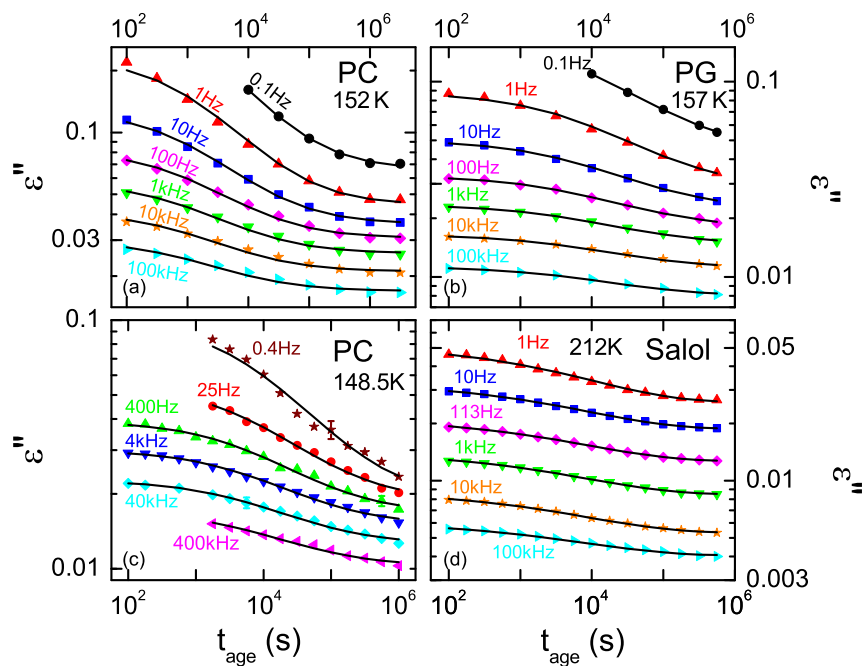


Abbildung 4.18: Auswertung Zeitabhängigkeit von $\varepsilon''(t_{\text{age}})$ mit modifiziertem KWW an PC (152 und 148.5 K), PG und Salol. Wie bei Glycerin sind die Parameter ν_{st} , ν_{eq} und β_{age} für alle Frequenzen identisch, und in Tabelle 4.1 dargestellt. (nach [Lunkenheimer *et al.* 2005, 2006])

In Abbildung 4.17 sind mit dieser Methode Messdaten beschrieben, die bei Alterung von Glycerin nach schnellem Abkühlen von einer Temperatur oberhalb T_G auf 179 K zeitabhängig gemessen wurden. Dabei wurde β_{age} auf einen Wert von 0.55 festgehalten, der durch eine Extrapolation der bekannten Temperaturabhängigkeit von β bei Temperaturen oberhalb T_G im thermodynamischen Gleichgewicht bestimmt wurden. Man erkennt für alle Frequenzen eine gute Übereinstimmung der theoretisch berechneten Kurven mit den Messwerten. Dies stützt die Vermutung, dass die Abhängigkeit der Parameter von

der Messfrequenz nicht benötigt wird, um eine gute Beschreibung der Messwerte zu ermöglichen. Die für die verschiedenen Frequenzen unterschiedlichen Parameter für τ_{age} und β_{age} , wie sie bisher bei der Auswertung mit dem klassischen KWW-Gesetz verwendet wurden sind offenbar gar nicht nötig, um eine gute Beschreibung der Messergebnisse zu erreichen.

Um dies zu überprüfen wurden auch die anderen gemessenen Typ-A-Systeme Propylencarbonat, Propylenglycol und Salol untersucht und die Messergebnisse mit der gleichen Methode angepasst. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Bei Propylencarbonat wird dabei neben der Messung bei 152 K auch eine Messung nach einem schnellen Sprung auf 148.5 K gezeigt, bei der aber nach 10^6 s (ca. 12 Tage) das thermodynamische Gleichgewicht nicht vollständig erreicht wurde. Wie man sehen kann, können alle Messungen sehr gut beschrieben werden.

	$T_G(\text{K})$	$T_{\text{age}}(\text{K})$	$\nu_{\text{st}}(\text{Hz})$	$\nu_{\text{eq}}(\text{Hz})$	β_{age}
Glyzerin	185	179	8.3×10^{-5}	4.2×10^{-6}	0.55
PC	159	152	1.4×10^{-4}	7.3×10^{-7}	0.6
		148.5	1.7×10^{-5}	$2.6 \times 10^{-7} \text{ }^{(7)}$	
				$1.0 \times 10^{-9} \text{ }^{(8)}$	
PG	168	157	1.6×10^{-4}	4.0×10^{-7}	0.58
Salol	218	212	4.9×10^{-5}	1.4×10^{-5}	0.4

Tabelle 4.1: Parameter des modifizierten KWW-Gesetzes für $\varepsilon''(t_{\text{age}})$.

In Tabelle 4.1 sind die Parameter des modifizierten KWW-Gesetzes aufgelistet, die bei der Anpassung von $\varepsilon''(t_{\text{age}})$ für die verschiedenen Messungen verwendet wurden. Da bei der Messung von PC bei 148.5 K die Probe nicht das thermodynamische Gleichgewicht erreicht hatte, ist der Parameter ν_{eq} nicht klar festzulegen. Bei der Anpassung wurde ν_{eq} einmal als frei angenommen und einmal auf 1.0×10^{-9} Hz festgesetzt, um festzustellen, wie sich das auf die Anpassung auswirkt. Im gezeigten Zeitbereich bis 10^6 s sind die beiden Varianten der Anpassung nicht zu unterscheiden: $\nu_{\text{age}}(t_{\text{age}})$ (in der Formel 2.50) geht bei großen Zeiten gegen ν_{eq} . Da bis $t = 10^6$ s aber nur $\nu_{\text{age}}(10^6 \text{ s})$ erreicht wird, hätte ein deutlich größeres ν_{eq} nur bei den großen Zeiten einen Einfluss auf den Verlauf der Kurve. Ist ν_{eq} größer, ändert sich also nur der rechte Teil des zeitlichen Verlaufs, die Kurve läuft dann am Ende flacher aus und landet bei einem niedrigeren Endwert $\varepsilon''_{\text{eq}}$. Hat man über diesen Bereich, in dem die Kurve wieder flach wird, keine Informationen, so kann man keine klare Aussage über ν_{eq} treffen, man kann nur eine obere Grenze dafür angeben. Erst längere Messungen hätten eine weitere Eingrenzung ermöglicht. Die verwendete Relaxationsgeschwindigkeit von 1.0×10^{-9} Hz wurde mit Hilfe einer Ex-

⁽⁷⁾Ergebnis wenn man ν_{eq} als freien Parameter verwendet

⁽⁸⁾ ν_{eq} als festgesetzter Parameter, aus Literaturdaten für $\tau_{\alpha}(T)$ abgeschätzt

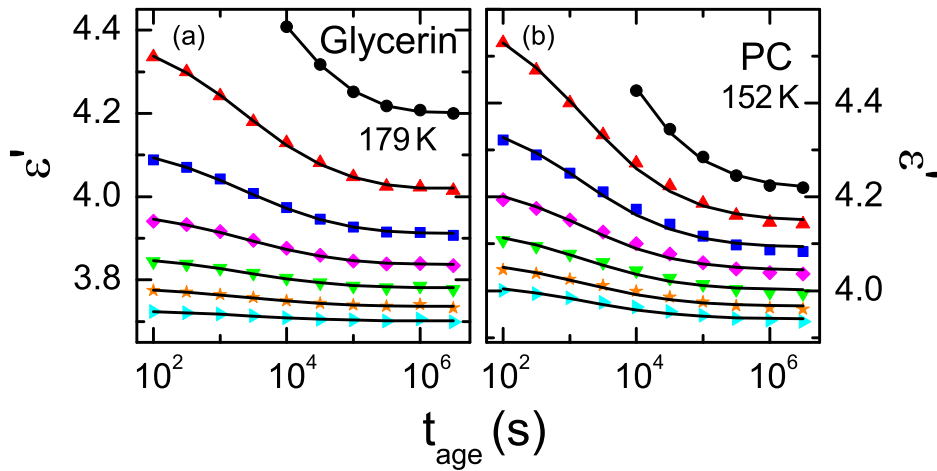


Abbildung 4.19: Zeitabhängigkeit des Realteils $\varepsilon'(t_{\text{age}})$ am Beispiel von Glycerin und PC, angepasst mit dem modifiziertem KWW-Gesetz (Linien). Die Parameter (siehe Formel 2.50) sind die selben wie in Tabelle 4.1, nur $\varepsilon'_{\text{st}}(\nu)$ und $\varepsilon'_{\text{eq}}(\nu)$ sind für jede Kurve individuell gewählt (nach [Wehn *et al.* 2007]).

trapolation aus den bekannten Relaxationszeiten $\tau_{\alpha}(T)$ oberhalb T_G abgeschätzt (siehe Abschnitt 4.2.5).

Zeitabhängigkeit der Realteils der dielektrischen Konstante $\varepsilon'(t_{\text{age}})$ Die Überlegungen zur Einführung des modifizierten KWW im Abschnitt 2.4.2 beziehen sich nicht speziell auf den dielektrischen Verlust $\varepsilon''(t_{\text{age}})$ sondern ganz allgemein auf eine beliebige Messgrösse bzw. Eigenschaft (*property*) $P(t_{\text{age}})$. Um dies im Rahmen der Möglichkeiten dieser Arbeit zu überprüfen, wird das Verhalten auch für den Realteil der Permittivität $\varepsilon'(t_{\text{age}})$ ausgewertet. In Abbildung 4.19 ist $\varepsilon'(t_{\text{age}})$ für Glycerin und Propylencarbonat gezeigt. Die Messwerte wurden mit dem modifizierten KWW-Gesetz angepasst. Dabei wurden für ν_{st} , ν_{eq} und β_{age} die Werte aus der Auswertung von $\varepsilon''(t_{\text{age}})$ aus Tabelle 4.1 verwendet. Nur die Parameter $\varepsilon'_{\text{st}}(\nu)$ und $\varepsilon'_{\text{eq}}(\nu)$ sind jeweils neu, sie geben so etwas wie die *Stärke* der Relaxation an. Die Werte von ε' ändern sich mit der Zeit deutlich weniger als ε'' , aber man kann erkennen, dass sie offensichtlich das gleiche *zeitlichen* Verhalten zeigen. Es scheint also tatsächlich so zu sein, dass die bei der physikalischen Alterung entscheidenden *strukturellen* Änderungen das Verhalten aller Messgrößen bestimmen.

Skalierungsverhalten der Zeitabhängigkeit Da sich die Messergebnisse $\varepsilon''(t_{\text{age}})$ verschiedener Frequenzen nur durch die Parameter $\varepsilon''_{\text{st}}(\nu)$ und $\varepsilon''_{\text{eq}}(\nu)$ unterscheiden, während der zeitliche Verlauf gleich ist, sollte es möglich sein mit Hilfe des angepassten KWW-

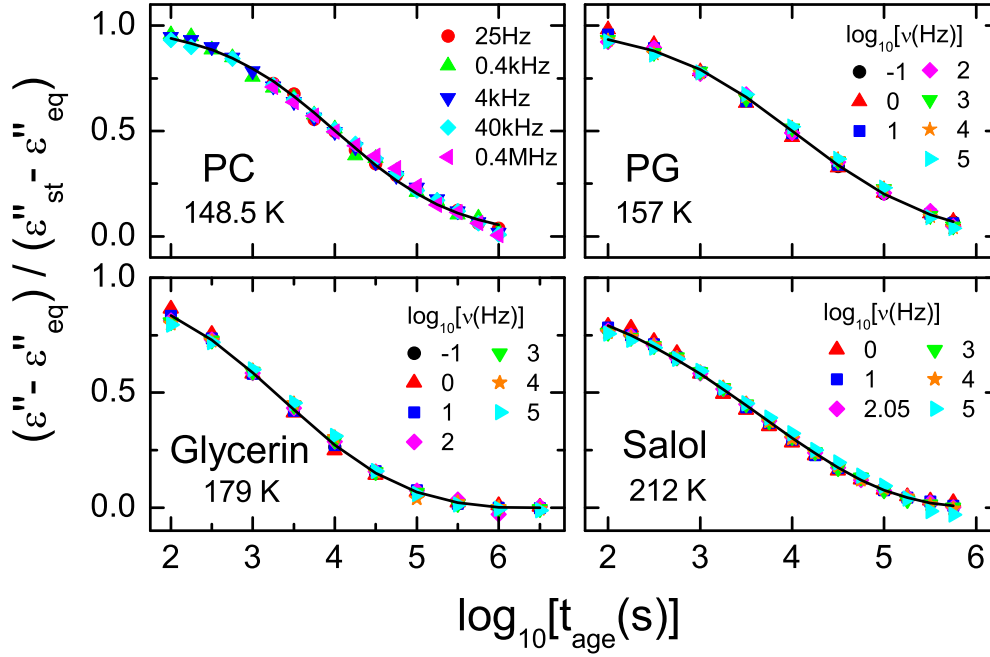


Abbildung 4.20: Skalierungsverhalten der Zeitabhängigkeit von $\varepsilon''(t_{\text{age}})$ für PC, PG, Glycerin und Salol. Durch die Darstellung wird die Anpassung, die sich für die verschiedenen Frequenzen nur in $\varepsilon''_{\text{st}}$ und $\varepsilon''_{\text{eq}}$ unterscheidet aufeinander skaliert (Linie). Die Messdaten fallen dann zusammen, wenn die Anpassung für alle Frequenzen gleich gut ist. Durch die lineare Darstellung sind Abweichungen vom modifizierten KWW deutlicher zu sehen als in den logarithmischen Darstellungen in den Abbildungen 4.17 und 4.18.

Gesetzes eine Masterkurve zu erzeugen, auf die alle Messergebnisse skaliert werden. Dies ist in Abbildung 4.20 dargestellt: alle Messwerte werden mit Hilfe der Parameter so skaliert, dass sich für $t \rightarrow 0$ eins und für $t \rightarrow \infty$ null ergibt. Dafür wird der Messwert $\varepsilon''(t_{\text{age}}, \nu)$ bei allen Frequenzen ν zu $(\varepsilon''(t_{\text{age}}, \nu) - \varepsilon''_{\text{eq}}(\nu)) / (\varepsilon''_{\text{st}}(\nu) - \varepsilon''_{\text{eq}}(\nu))$ umgerechnet und gegenüber dem Logarithmus der Zeit aufgetragen. Man kann sehr gut erkennen, dass die verschiedenen Kurven sehr gut aufeinander zu skalieren sind. Dies bestätigt ein weiteres mal die Annahme, dass eine Frequenzabhängigkeit in den Parametern zur zeitlichen Beschreibung der physikalischen Alterung keine physikalische Grundlage hat.

Solches Skalierungsverhalten wird in der Glasphysik gerne zu Hilfe genommen, allgemein gültige Eigenschaften des Glasübergangs zu formulieren bzw. zu überprüfen. So wurde sich zum Beispiel S. R. Nagel und Mitarbeitern [Dixon *et al.* 1990, Menon *et al.* 1992] eine Skalierungsvorschrift vorgeschlagen, mit der eine gewisse Universalität für die α -Relaxation und die Hochfrequenzflanke bei einfachen Gläsern ohne Seitenketten gefunden werden kann. Von Dendzik *et al.* [1997] wurde eine ähnliche Methode zur Skalierung Frequenzabhängiger Daten vorgeschlagen. Allerdings zeigen sich für beide

Methoden Abweichungen bei höheren Frequenzen (siehe z. B. [Schneider *et al.* 2000a, Schneider 2000]).

4.2.4 Modifizierter KWW am *Typ-B*-System Xylitol und am ionenleitenden Glasbildner $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]_{0.4}[\text{KNO}_3]_{0.6}$

Neben den typischen Vertretern der einfachen *Typ-A*-Systeme in Abschnitt 4.2.3 werden im Folgenden auch Messungen an Systemen mit komplizierterem Verhalten vorgestellt. Am Beispiel von Xylitol wurde das Verhalten von *Typ-B*-Systemen analysiert, die eine ausgeprägte langsame β -Relaxation zeigen. Am Beispiel von $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]_{0.4}[\text{KNO}_3]_{0.6}$ (CKN) wurde außerdem eine ionische Schmelze untersucht, die bei schnellem Abkühlen im Bereich von $T_G \approx 333 \text{ K}$ zu einem ionenleitenden Glas erstarrt.

Xylitol Wie schon in Abschnitt 4.1.3 genauer beschrieben, ist Xylitol ein typisches *Typ-B*-System mit einer β -Relaxation, die im Bereich der Glaskemperatur ein deutliches zweites Maximum zeigt. Dieses Verhalten hat einen deutlichen Einfluss auf die in Abbildung 4.21 dargestellte Zeitabhängigkeit von ε' und ε'' der Alterung bei 243.4 K. Man erkennt zunächst bei $\varepsilon'(t_{\text{age}})$ das normale Verhalten, wie es sehr ähnlich auch in Glycerin und Propylencarbonat zu sehen war (Abbildung 4.19). Beim Verlust $\varepsilon''(t_{\text{age}})$ zeigt sich aber eine Besonderheit, die bei den *Typ-A*-Systemen nicht aufgetreten ist: Die Messkurve

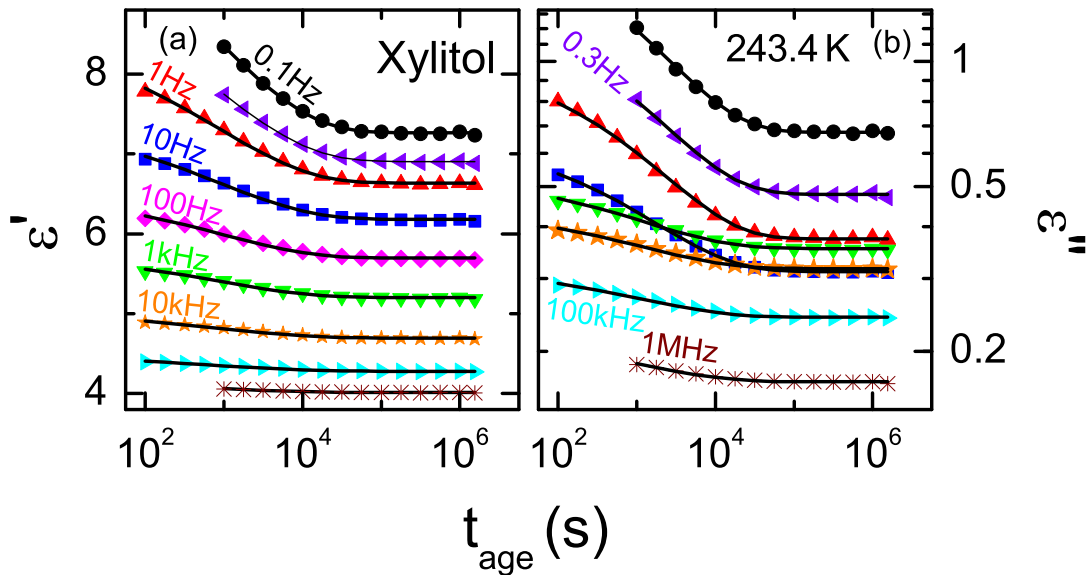


Abbildung 4.21: Zeitabhängigkeit von ε' (a) und ε'' (b) für die Alterung einer Xylitol-Probe bei 243.4 K [Wehn *et al.* 2007]. Die Linien sind Anpassungen mit dem modifizierten KWW-Gesetz, wobei ν_{st} , ν_{eq} und β_{age} für alle Kurven gleich und in Tabelle 4.2 gezeigt sind. Das Überkreuzen der Messwerte in (b) wird im Text erklärt.

	$T_G(K)$	$T_{age}(K)$	$\nu_{st}(Hz)$	$\nu_{eq}(Hz)$	β_{age}
Xylitol	252	249	2.7×10^{-4}	1.2×10^{-4}	0.43
CKN	333	329	1.6×10^{-5}	7.7×10^{-6}	0.4

Tabelle 4.2: Parameter des modifizierten KWW-Gesetzes für Xylitol und CKN.

bei 10 Hz schneidet weitere Kurven, z. B. bei 1 und 10 kHz (grün und orange), außerdem musste bei $\varepsilon''(t_{age})$ der Übersichtlichkeit halber die Messkurve bei 113 Hz weggelassen werden, da sie ebenfalls in diesem Bereich liegt.

Um dieses Verhalten zu verstehen, ist ein Vergleich mit den frequenzabhängigen Daten in Abbildung 4.23 hilfreich. Mit den Pfeilen sind hierbei die in Abbildung 4.21 gezeigten Frequenzen angedeutet. Die Messung bei 10 Hz liegt hierbei genau in dem Bereich, bei dem sich durch Alterung aus einem kleinen Zwischenplateau zwischen α - und β -Relaxation ein deutliches Minimum bildet, weshalb sich hier ε'' mit der Zeit sehr stark ändert. Die Messkurven bei 1 kHz und höheren Frequenzen liegen stattdessen im Bereich des Maximums der β -Relaxation bzw. auf ihrer rechten Flanke, wo sich während der Alterung deutlich weniger ändert. Dies führt zum Überkreuzen der Messkurven in Abbildung 4.21. Dort ist neben den Messwerten von $\varepsilon'(t_{age})$ und $\varepsilon''(t_{age})$ auch mit durchgezogenen Linien eine Anpassung mit dem modifizierten KWW-Gesetz dargestellt. Auch hier sind die Parameter ν_{st} , ν_{eq} und β_{age} für alle gezeigten Messkurven gleich, sie unterscheiden sich jeweils nur durch ihre Parameter $\varepsilon'_{st}(\nu)$ und $\varepsilon'_{eq}(\nu)$ bzw. $\varepsilon''_{st}(\nu)$ und $\varepsilon''_{eq}(\nu)$. Man erkennt eine gute Übereinstimmung mit allen Messwerten. Die Parameter sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

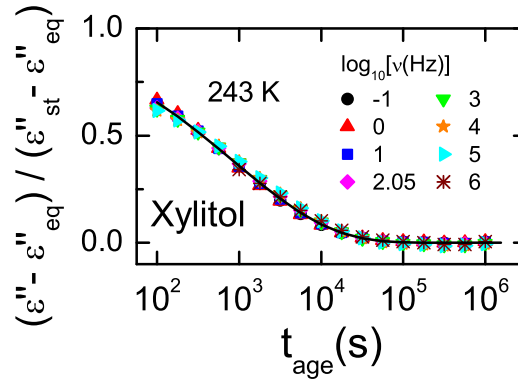


Abbildung 4.22: Skalierungsverhalten der Zeitabhängigkeit von ε'' für Xylitol [Lunkenheimer *et al.* 2006]. Die Skalierung erfolgt wie in Abbildung 4.20. Die Skalierung scheint ähnlich gut zu sein wie in PC, PG, Glycerin und Salol, möglich Gründe für Abweichungen sind im Text diskutiert.

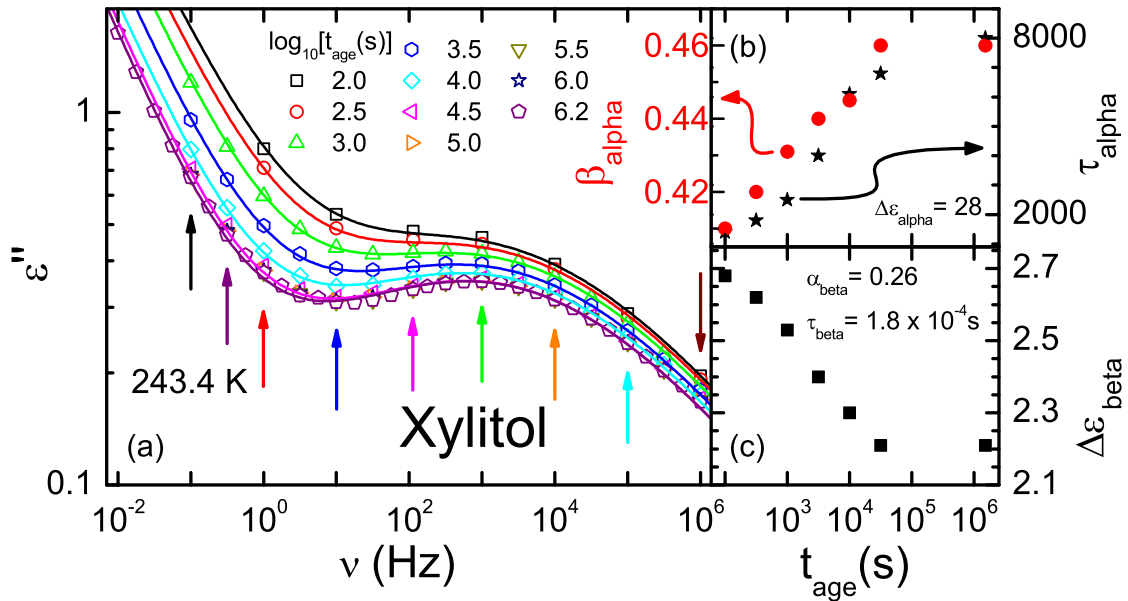


Abbildung 4.23: Frequenzabhängigkeit des Verlustes der bei 243 K gealterten Xylitol-Probe im Detail (a). Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen mit der Summe eines Cole-Davidson-Gesetz für die α - und eines Cole-Cole-Gesetz für die β -Relaxation (Gleichung 4.3). Die Parameter für die α -Relaxation sind in (b), die Parameter für die β -Relaxation in (c) dargestellt. Die Ergebnisse in (a) sind als [Wehn *et al.* 2007] veröffentlicht.

Da auch bei Xylitol alle Kurven mit den gleichen Parametern beschrieben werden können, sollten sie auch hier gut aufeinander zu skalieren sein. Wie in Abbildung 4.22 zu sehen ist, passen die skalierten Messwerte zwar auch bei Xylitol recht gut zueinander, im Gegensatz zu den *Typ-A*-Systemen liegen sie aber nicht ganz so exakt aufeinander. Dies ist allerdings dann zu verstehen, wenn man sich in Erinnerung ruft, unter welchen Bedingungen das modifizierte KWW-Gesetz gelten sollte: Dies ist der Fall, so lange man sich in einem Temperatur- und Frequenzbereich befindet, in dem sich keine grundsätzlichen Änderungen des Verhaltens ergeben. Dies ist zum Beispiel auf einer Flanke der α -Relaxation erfüllt, die mit sinkender Temperatur kontinuierlich zu tieferen Temperaturen schiebt, wobei ε'' bei konstanter Frequenz kleiner wird. In einem Frequenzbereich, in dem ε'' zuerst von der α - und dann von der β -Relaxation dominiert wird, ist ein etwas abweichendes Verhalten logisch. Dies ist bei Xylitol z. B. im Bereich von 10 Hz der Fall.

In Abbildung 4.23 (a) sind die bei 248 K nach verschiedenen Wartezeiten aufgenommenen frequenzabhängigen Verlustspektren $\varepsilon''(\nu)$ noch einmal detailliert dargestellt. Sie sind zusätzlich mit einer Summe aus einem Cole-Davidson-Gesetz (α -Relaxation) und einem Cole-Cole-Gesetz (β -Relaxation) angepasst:

$$\varepsilon''(\nu) = \text{IM} \left[\varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_\alpha}{(1 + i2\pi\nu\tau_\alpha)^{\beta_\alpha}} + \frac{\Delta\varepsilon_\beta}{1 + (i2\pi\nu\tau_\beta)^{\alpha_\beta}} \right] \quad (4.3)$$

Da das Maximum der α -Relaxation außerhalb des Frequenzbereichs liegt wurde die Relaxationsstärke $\Delta\varepsilon_\alpha$ aus den Messungen oberhalb der Glas temperatur zu 28 extrapoliert und auf diesem Wert festgehalten. Die weiteren Parameter β_α und τ_α der α -Relaxation sind in Abbildung 4.23(b) dargestellt. Die Anpassung der β -Relaxation mit einer CC-Funktion führt nur dann zu einer guten Übereinstimmung mit den Messwerten, wenn die Parameter α_β und τ_β als Konstant angenommen werden oder nur eine sehr geringe Variation zugelassen wird. Deshalb wurden sie für die Anpassung als konstant angenommen und nur die Relaxationsstärke $\Delta\varepsilon_\beta$ variiert. Die verwendeten Parameter der CC-Funktion sind in Abbildung 4.23(c) dargestellt.

Es scheint tatsächlich so zu sein, dass (zumindest in diesem Temperaturbereich knapp unter T_G) sich bei Änderung der fiktiven Temperatur die α -Relaxation in erster Linie zu tieferen Frequenzen verschiebt (und dabei geringfügig schmaler wird), während die β -Relaxation ihre Position fast nicht ändert und vor allem ihre Relaxationsstärke abnimmt.

Dies passt auf den ersten Blick erstaunlich gut zur schon in Abschnitt 4.1.3 kurz erwähnten *minimal model* von Dyre und Olsen [2003], die in der Nähe von T_G einen Bereich vorhersagen, in dem sich $\tau_\beta(T)$ nur wenig ändert und sogar ein kleines Minimum durchläuft, bevor es bei noch tieferen Temperaturen wieder ansteigt. Dieses Verhalten wurde z. B. von Grzybowska *et al.* [2006] bei Messungen an einem Propylenglycol-Polymer bestätigt. Da bei den meisten Messungen unterhalb von T_G meist keine Gleichgewichtsdaten vorhanden sind und oberhalb T_G die α - und β -Relaxationen zu verschmelzen beginnen (und damit bei der Anpassung schwer zu trennen sind) ist dies allerdings nur schwer zu überprüfen. Neuere Messungen und Auswertungen von Koehler [2007] an Di-propylenglycol und Tripropylenglycol zeigen aber ähnliches Verhalten, sie sind allerdings unterhalb T_G ebenfalls nicht im thermodynamischen Gleichgewicht.

CKN Als Beispiel für ein ionenleitendes Glas wurde $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]_{0.4}[\text{KNO}_3]_{0.6}$ ($T_G = 333 \text{ K}$) nach einem schnellen Sprung auf $T_{\text{age}} = 329 \text{ K}$ während der physikalischen Alterung zeitabhängig untersucht. Die dabei gemessenen dielektrischen Spektren (siehe auch Abbildung 4.14) sind in Abbildung 4.24 zeitabhängig dargestellt. Dabei wird sowohl der dielektrische Verlust als auch der Imaginärteil des Modulus dargestellt. Während $\varepsilon''(t_{\text{age}})$ den typischen gleichmäßigen Abfall zeigt, steigt $M''(t_{\text{age}})$ bei 1 Hz mit der Zeit an. Trotz dieses Unterschieds lassen sich alle Kurven (außer $M''(t_{\text{age}})$ bei $\nu = 10 \text{ Hz}$) mit den gleichen Parametern ν_{st} , ν_{eq} und β_{age} anpassen (Ergebnisse in Tabelle 4.2).

Der Anstieg von $M''(t_{\text{age}})$ bei 1 Hz ist leicht zu verstehen, wenn man sich die Frequenzabhängigkeit $M''(\nu)$ noch einmal in Erinnerung ruft. In Abbildung 4.25 ist sie im Vergleich mit $\varepsilon''(\nu)$ dargestellt. Während bei den $\varepsilon''(\nu)$ -Spektren nicht zu unterscheiden ist, ob sie während der Alterung zu niedrigeren Verlusten oder zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben werden, kann man bei $M''(\nu)$ das Maximum sehen, das mit der Zeit zu

niedrigeren Frequenzen wandert. Der dielektrische Verlust wird zu längeren Wartezeiten hin bei allen Frequenzen kleiner, während im Imaginärteil des Modulus das Maximum zu tieferen Frequenzen verschoben wird (\leftarrow), was auf der rechten Flanke zu einem Abfall (\downarrow) und auf der linken Flanke zu einem Anstieg (\uparrow) von $M''(t_{\text{age}})$ führt.

Um die Qualität der Anpassung der Zeitabhängigkeit von M'' zu überprüfen, wurden die Messungen bei den verschiedenen Frequenzen aufeinander skaliert. Im Gegensatz zu den bisherigen Substanzen (Glyzerin, PC, PG, Salol, Xylitol) ist hier die Abweichung doch recht deutlich. Insbesondere die Messung bei 1 Hz, bei der mit zunehmender Wartezeit $M''(t_{\text{age}})$ steigt, passt nicht sehr gut zu den anderen Kurven. Auch die Anpassung mit dem modifizierten KWW ist nicht ganz so gut wie bei den anderen Substanzen, was in der skalierten und dann linearen Darstellung besser zu sehen ist. Insbesondere bei Zeiten unter 1000 s ist eine deutliche Abweichung zu sehen.

4.2.5 Vergleich der Relaxationszeiten der Alterung mit den Relaxationszeiten oberhalb von T_G

Um die Ergebnisse der Anpassung mit dem modifizierten KWW-Gesetz einzuordnen, soll die Gleichgewichts-Relaxationszeit aus den Alterungsexperimenten mit den bekannten α -Relaxationszeiten von Messungen oberhalb der Glastemperatur verglichen werden. Wird der Fitparameter ν_{eq} , der die Relaxations-Rate im thermodynamischen Gleichgewicht

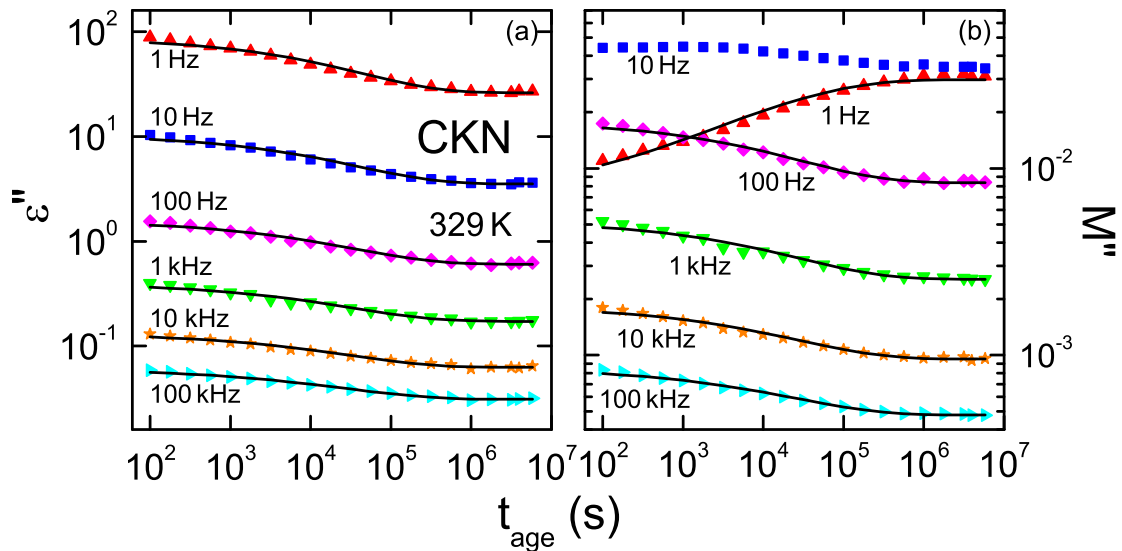


Abbildung 4.24: Zeitabhängigkeit von ε'' (a) und M'' (b) von CKN, gealtert bei 333 K. Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung mit dem modifiziertem KWW-Gesetz, wobei die Parameter ν_{st} , ν_{eq} und β_{age} für alle Messkurven gleich sind.

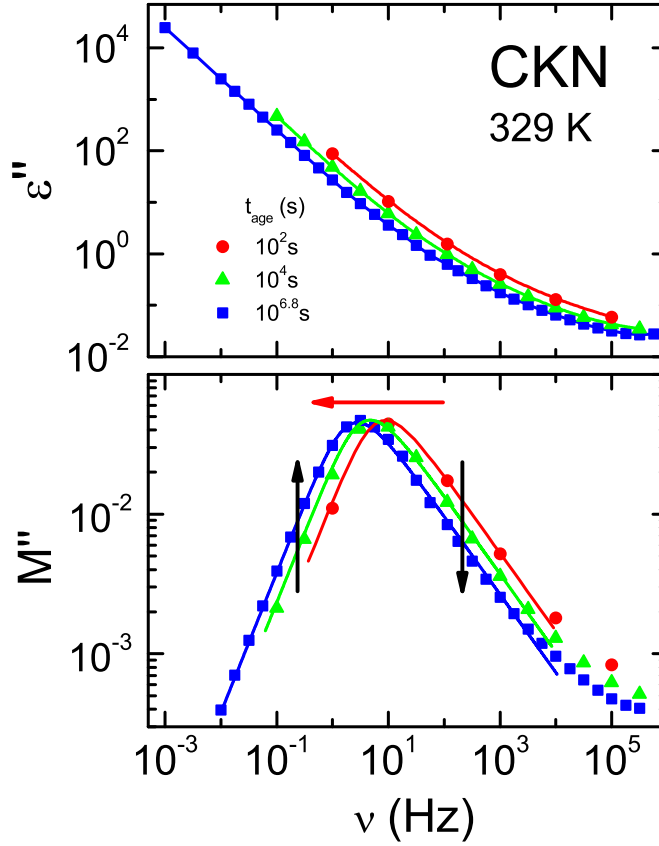


Abbildung 4.25: Frequenzabhängigkeit der bei 329 K gealterten CKN-Spektren im Detail. Gezeigt sind Spektren $\varepsilon''(\nu)$ und $M''(\nu)$ zu verschiedenen Wartezeiten. Die $M''(\nu)$ -Spektren sind mit einer HN-Funktion angepasst, während die Linien in den $\varepsilon''(\nu)$ -Spektren nur das Auge führen sollen.

beschreibt, in eine Relaxationszeit τ_{eq} umgerechnet. Da es sich um eine Verteilung von Relaxationszeiten handelt (KWW und nicht Debye als zugrunde liegende Relaxation), benötigt man die mittlere Relaxationszeit $\langle \tau_{\text{eq}} \rangle$, um die Ergebnisse aus verschiedenen Auswertungen zu Vergleichen ($1/(2\pi\langle \tau_{\text{eq}} \rangle) \approx \nu_{\text{peak}}$). Sie wird bei einem KWW-Gesetz mit Hilfe der Gammafunktion folgendermaßen berechnet:

$$\langle \tau_{\text{eq}} \rangle_{\text{KWW}} = \frac{\tau_{\text{KWW}}}{\beta_{\text{KWW}}} \cdot \Gamma\left(\frac{1}{\beta_{\text{KWW}}}\right) \xrightarrow[\text{KWW}]{\text{mod.}} \langle \tau_{\text{eq}} \rangle = \frac{1}{2\pi\nu_{\text{eq}} \cdot \beta_{\text{KWW}}} \cdot \Gamma\left(\frac{1}{\beta_{\text{KWW}}}\right) \quad (4.4)$$

In Abbildung 4.27 sind die damit errechneten Relaxationszeiten im Vergleich mit den Ergebnissen aus Messungen oberhalb der Glastemperatur dargestellt. Die dielektrischen Relaxationszeiten von Glycerin [Lunkenheimer *et al.* 2000, Schneider *et al.* 2000b], Propylencarbonat [Lunkenheimer *et al.* 2000], Propylenglycol [Ngai *et al.* 2001], Salol, Xylitol und $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]_{0.4}[\text{KNO}_3]_{0.6}$ [Pimenov *et al.* 1996] sind als offene Symbole eingezeichnet.

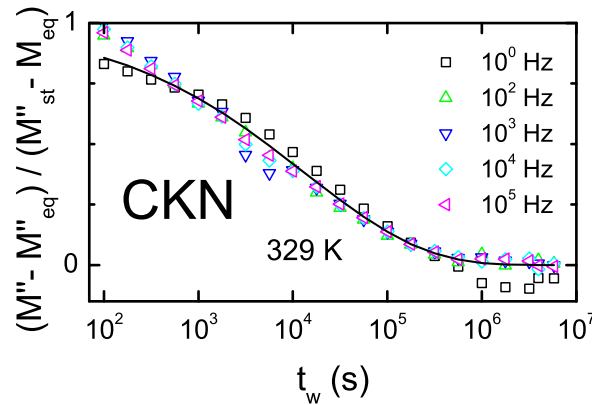


Abbildung 4.26: Skalierungsverhalten bei CKN. man erkennt im Vergleich zu den anderen Substanzen eine deutlich größere Abweichung von der angepassten Funktion, insbesondere bei kurzen Zeiten (alle Frequenzen) und bei 1 Hz.

Im Fall von CKN sind als Kreuze zusätzlich die Ergebnisse von Messungen des mechanischen Schermoduls [Howell *et al.* 1974] gezeigt. Die mit Gleichung 4.4 erhaltenen mittleren Relaxationszeiten aus den Alterungsmessungen sind mit vollen Symbolen dargestellt.

Man erkennt eine gute Übereinstimmung der Position von $\langle \tau_{eq} \rangle$ mit der Extrapolation der mit einer VFT-Funktion für die Gleichgewichts-Werte unterhalb der Glastemperatur. Dabei ist bei Propylencarbonat auch zu sehen, wie die in Tabelle 4.1 aufgeführten 1.0×10^{-9} Hz für ν_{eq} bei 148.5 K abgeschätzt wurden („fix“), während die Anpassung mit freiem Parameter („free“) nicht zu den anderen Ergebnissen passt. Der Unterschied kommt dadurch zustande, dass in den Daten keine Information über das Verhalten zu Zeiten größer $10^{6.5}$ s vorhanden ist, und die Probe am Ende der Messung noch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht war. Man kann dann mit dem Verfahren zur Anpassung mit dem modifizierten KWW-Gesetz nur eine Obergrenze für ν_{eq} (Untergrenze für $\langle \tau_{eq} \rangle$) ermitteln.

Eine besonders interessante Situation ergibt sich bei CKN, wo bei niedrigen Temperaturen die dielektrisch bestimmten von den mechanisch bestimmten Relaxationszeiten entkoppeln [Pimenov *et al.* 1996]. Hier stimmt die aus der Anpassung mit dem modifizierten KWW bestimmte Relaxationszeit tatsächlich mit den *mechanischen* und nicht mit den *dielektrischen* Relaxationszeiten überein, obwohl sie aus einem *dielektrischen* Experiment abgeleitet sind. Trägt man die aus der Anpassung mit einer Cole-Davidson-Funktion von $M''(\nu)$ bei $t_{age} \rightarrow \infty$ gewonnene Relaxationszeit $\langle \tau_{eq} \rangle_{CD} = \beta_{CD} \tau_{CD}$ zusätzlich ein, so passt diese eher zu den dielektrischen Relaxationszeiten. Man kann also mit dem Alterungsexperiment aus der Messung bei *einer* Temperatur *zwei* entkoppelte Relaxationszeiten auf einmal bestimmen: Die dielektrische aus dem Maximum in $M''(\nu)$ für $t \rightarrow \infty$ und die strukturelle aus dem zeitlichen Verhalten der Alterung.

Für die Alterung von Glycerin(\oplus) bei 179 K und PC(\times) bei 152 K ist eine Anpassung mit dem modifizierten KWW-Gesetz für $\tau(t_{\text{age}})$ statt für $\nu(t_{\text{age}})$ unter Verwendung von Gleichung 2.49 getestet worden, und das Ergebnis für τ_{eq} in $\langle\tau_{\text{eq}}\rangle$ umgerechnet worden. Man erkennt, dass neben der in Abbildung 2.14 demonstrierten schlechteren Anpassung der zeitabhängigen Daten auch die Relaxationszeiten weniger gut zu den Gleichgewichtsmessungen passen.

Der Vergleich der Relaxationszeiten zeigt insgesamt tatsächlich die größte Stärke des neuen Verfahrens zur Auswertung der Alterungsmessungen: Mit Hilfe des modifizier-

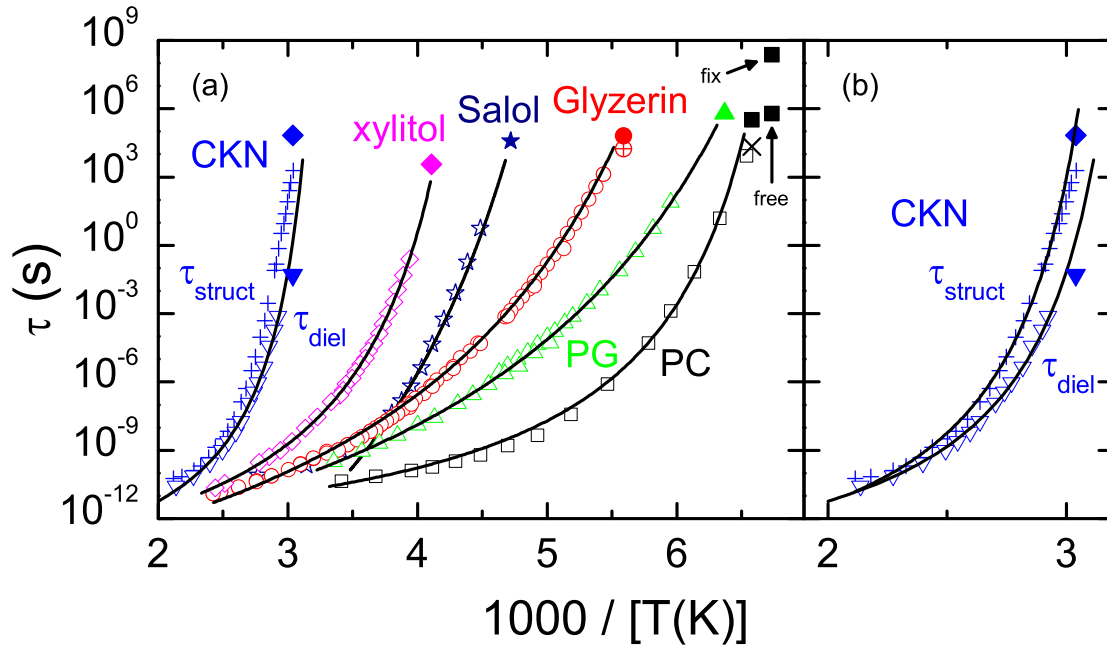


Abbildung 4.27: Relaxationskarte von Glycerin, Propylencarbonat, Propylenglycol, Salol, Xylitol und $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]_{0.4}[\text{KNO}_3]_{0.6}$. Die offenen Symbole zeigen jeweils Ergebnisse von Messungen im thermodynamischen Gleichgewicht, jeweils mit einer Anpassung mit dem VFT-Gesetz (Linien). Die geschlossenen Symbole sind die in $\langle\tau_{\text{eq}}\rangle$ umgerechneten Ergebnisse für ν_{eq} aus der Anpassung der Alterungs-Messungen mit Gleichung 2.50. Die zusätzlich eingetragenen Werte für Glycerin(\oplus) und PC(\times) sind durch die Verwendung von $\tau(t_{\text{age}})$ statt $\nu(t_{\text{age}})$ in der Anpassung mit dem modifizierten KWW entstanden, wurden also aus τ_{eq} (Gleichung 2.49) berechnet. Bei CKN sind zusätzlich Daten mechanischer Messungen gezeigt (τ_{struct} ([Howell *et al.* 1974])). Ausserdem ist für CKN neben dem $\langle\tau_{\text{eq}}\rangle$ aus der Zeitabhängigkeit (\blacklozenge) auch $\langle\tau_{\text{eq}}\rangle_{\text{CD}}$ aus der CD-Anpassung der Kurvenform (\blacktriangledown) von $M''(\nu)$ bei $t_{\text{age}} \rightarrow \infty$ eingezeichnet. In (b) sind die Daten für CKN noch detaillierter dargestellt, um eine bessere Unterscheidung zwischen dielektrischer und mechanischer Spektroskopie zu ermöglichen.

ten KWW-Gesetzes für $\nu(t_{\text{age}})$ kann man aus der Zeitabhängigkeit einer Messgröße bei konstanter Temperatur unterhalb der Glas temperatur die strukturelle Relaxationszeit eines Materials auch bei langen Relaxationszeiten bestimmen, die sonst messtechnisch nur sehr schwer zugänglich sind. Es muss nur die Möglichkeit bestehen, die Temperatur über eine Zeit konstant zu halten, die mindestens so groß wie die zu erwartende Relaxationszeit ist, um genügend Information über das Verhalten beim Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts zu haben.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Glasbildner mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie untersucht. Dabei wurden zum einen breitbandige Messungen an Salol, Xylitol und Propylenglycol (PG) in einem maximalen Frequenzbereich zwischen 10^{-2} und 2×10^{11} Hz durchgeführt. Außerdem wurden an den genannten Substanzen sowie an Glycerin, Propylencarbonat (PC) und CKN ($[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]_{0.4}[\text{KNO}_3]_{0.6}$) Messungen des Alterungsverhaltens unterhalb der Glastemperatur T_G durchgeführt bzw. (soweit schon vorhanden) mit einer neuen Methode ausgewertet.

Durch die breitbandigen Messungen konnte in Salol erstmals die Existenz eines Minimums im dielektrischen Verlust zwischen der Hochfrequenzflanke und dem Boson-Peak, also bei ca. 10 GHz, nachgewiesen werden. Das scheinbare Fehlen eines solchen Minimums in Salol war in den 1990ern Gegenstand einer wissenschaftlichen Kontroverse über die Anwendbarkeit der Modenkopplungs-Theorie auf dielektrische Messungen [Barthel *et al.* 1990, Dixon *et al.* 1990, Schönhals *et al.* 1991, Ediger *et al.* 1996]. Bei den Messungen an Xylitol konnte die ausgeprägte β -Relaxation gut beobachtet werden. Außerdem ließ sich die in etwa zeitgleich entstandene Messung von Paluch *et al.* [2003] bestätigen und der Frequenzbereich bis 130 GHz nach oben erweitern. Auch hier deutet sich schon ein Minimum an, dass aber auf Grund der β -Relaxation zu etwas höheren Frequenzen verschoben ist und deshalb im bisher gemessenen Frequenzbereich nicht so klar zu sehen ist wie bei Salol. Außerdem konnten in Xylitol Anzeichen für die von Dyre und Olsen [2003] im Rahmen des *minimal model* vorhergesagte ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit der β -Relaxationszeit in der Nähe von T_G gefunden werden.

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt aber auf der Untersuchung von Effekten unterhalb der Glastemperatur. Wird ein Glas schnell von einer Temperatur $T_{\text{start}} > T_G$ zur Temperatur $T_{\text{age}} < T_G$ gekühlt, so wird die Bewegung der Moleküle sehr schnell langsamer. Da sie ihre Konformation dadurch nicht mehr schnell genug an den für die jeweilige Temperatur idealen Zustand anpassen können, fällt das System zunächst aus dem thermodynamischen Gleichgewicht, der Zustand wird eingefroren. Wartet man nun lange bei T_{age} , so ändert das Glas seine Eigenschaften, während sein Zustand sich langsam dem Gleichgewichtszustand annähert. Dieser Vorgang wird als *physikalische Alterung* bezeichnet.

Um diese Alterung experimentell zu beobachten, wurden verschiedene Glasbildner in einen Plattenkondensator als Dielektrikum eingebracht und so schnell wie möglich auf eine Temperatur T_{age} (einige Kelvin unter T_G) gekühlt. Dann wurde in regelmäßigen Zeitabständen ein dielektrisches Spektrum zwischen 10^{-1} und 10^6 Hz gemessen, bis sich das Ergebnis bei längerer Wartezeit nicht mehr änderte. Bei den von mir durchgeführ-

ten Messungen an Salol, Xylitol und CKN wurde das thermodynamische Gleichgewicht typischerweise nach wenigen Wochen bis maximal drei Monaten erreicht. Bei den vorhandenen Messungen an Glycerin, PC und PG wurde in einem Fall, Alterung von PC bei $T_{\text{age}} = 148.5 \text{ K}$, das Gleichgewicht nicht erreicht, bevor die Messung abgebrochen werden musste.

Um die Messungen zu analysieren, wurde die Zeitabhängigkeit der Messgrößen ε' , ε'' bzw. M'' mit zwei Methoden ausgewertet. Zunächst wurde die in der Literatur (siehe z. B. [Leheny und Nagel 1998]) häufig verwendete Beschreibung mit einem gestreckt exponentiellen Abfall der Messgröße $p(t) = p_{\text{st}} + (p_{\text{eq}} - p_{\text{st}}) \exp\{-(t/\tau_{\text{age}})^{\beta_{\text{age}}}\}$ von p_{st} nach p_{eq} verwendet. Dieses zeitabhängige KWW-Gesetz (Kohlrausch-Williams-Watts) beschreibt die Daten im Allgemeinen sehr gut. Als entscheidendes Ergebnis erhält man die Relaxationszeit τ_{age} und den Streckparameter β_{age} . Will man diese Parameter mit den Ergebnissen aus Gleichgewichtsmessungen vergleichen, so liegt die Überlegung nahe, dass sie mit dem entsprechenden Parameter τ und β der strukturellen Relaxation übereinstimmen.

Dies macht im Fall des Streckparameters β deshalb Sinn, da dieser üblicherweise als ein Maß für die Verteilung der Relaxationszeiten, also die Heterogenität der Umgebungen der Moleküle in einem ungeordneten System interpretiert wird. Dies ist eine strukturelle Eigenschaft und deshalb sollte es gleich sein, welche Art von Messung man vornimmt.

Für die Relaxationszeit τ_{age} sollte das gleiche gelten: Unterhalb T_G ist sie so groß, dass das System das Gleichgewicht nur sehr langsam erreicht. Es ist plausibel, dass während der Alterung Umordnungsprozesse der Molekülschwerpunkte stattfinden, was z. B. zu der bekannten Erhöhung der Dichte führt. Die strukturelle Relaxationszeit τ_{α} bestimmt aber gerade, wie schnell sich die Moleküle bewegen können. Beim Altern sollte das System mit genau der *gleichen* Relaxationszeit dem Gleichgewicht entgegen streben, wie bei einer externen Störung im Gleichgewicht, d. h. $\tau_{\text{age}} = \tau_{\alpha}$.

Um nun die Relaxationszeiten und die Streckparameter zu vergleichen, werden die Temperaturabhängigen Parameter $\tau_{\alpha}(T)$ und $\beta_{\text{KWW}}(T)$ (bzw. $\beta_{\text{CD}}(T)$) für die Gleichgewichtsmessungen auf die Temperatur T_{age} , bei der gealtert wurde, extrapoliert. Daraus ergeben sich aber deutlich andere Werte, als man bei der Auswertung der Zeitabhängigkeit während der Alterung mit dem klassischen KWW-Ansatz für τ_{age} und β_{age} erhält. Diese Diskrepanz bedeutet nun entweder, dass die Annahme einer KWW-Funktion für die Alterung falsch ist, oder die Alterung wird von einem anderen Prozess als der strukturellen α -Relaxation bestimmt. Immerhin gilt es in diesem Zusammenhang zu bedenken, dass die gezeigten Messungen großteils nicht im spektralen Bereich der α -Relaxation vorgenommen wurden, sondern auf der Hochfrequenzflanke bzw. im Bereich der β -Relaxation.

Eine andere Erklärung für das Versagen der Anpassung mit einer klassischen KWW-Funktion ergibt sich aus der Tatsache, dass sich das System während des Alterns strukturell ändert. Dadurch ändert sich allerdings auch die Relaxationszeit. Der Ansatz mit *einer* Relaxationszeit für die gesamte Alterung berücksichtigt dies nicht. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Methode zur Auswertung zeitabhängiger Messun-

gen angewandt [Lunkenheimer *et al.* 2005], die die Änderung der Relaxationszeit des Glases während des Alterungsprozesses berücksichtigt. Dabei bestimmt die aktuelle Relaxationszeit des Systems die „Geschwindigkeit“, mit der das System der Dynamik und damit der Relaxationszeit im thermodynamischen Gleichgewicht entgegenstrebt. Diese „Geschwindigkeit“ wird mit der Relaxationsrate $\nu = 1/2\pi\tau$ beschrieben. Dabei wird das KWW-Gesetz so modifiziert, dass die Relaxationsrate sich zu jedem Zeitpunkt gerade so schnell ändert, wie es eben die momentane Relaxationsrate vorgibt. Es ergibt sich eine Gleichung der Form $\nu(t_{\text{age}}) = f(t_{\text{age}}, \nu(t_{\text{age}}))$ die selbstkonsistent gelöst werden muss. Als Ergebnis erhält man die Parameter ν_{st} (Relaxationsrate für $t_{\text{age}} \rightarrow 0$), ν_{eq} (Relaxationsrate für $t_{\text{age}} \rightarrow \infty$) und β_{age} (Streckung durch die Inhomogenität).

In dieser Arbeit konnte demonstriert werden, dass mit dieser Methode eine ebenso gute Beschreibung der Zeitabhängigkeit der Messwerte $\varepsilon'(t_{\text{age}})$, $\varepsilon''(t_{\text{age}})$ bzw. $M''(t_{\text{age}})$ während der physikalischen Alterung wie mit dem klassischen KWW-Gesetz möglich ist. Das eigentlich physikalisch relevante Ergebnis der Anpassung ist dabei der Streckparameter β_{age} und die Relaxationsrate ν_{eq} im thermodynamischen Gleichgewicht für die Temperatur T_{age} , bei der die Probe gealtert wurde. Vergleicht man diese Parameter mit der Extrapolation von $\tau_{\alpha}(T)$ und $\beta_{\text{KWW}}(T)$ aus Messungen im Gleichgewicht oberhalb der Glas temperatur, so ist es problemlos möglich, einen konsistenten Streckparameter β zu verwenden. Dies ist eine eindeutige Verbesserung gegenüber der klassischen KWW-Anpassung. Auch für die Relaxationszeiten $\tau_{\alpha}(T)$ ergibt sich eine konsistente Beschreibung von Alterungs- und Gleichgewichtsexperimenten (Abbildung 4.27). Es zeigt sich, dass die Extrapolation der Relaxationszeiten aus den Messungen oberhalb T_{G} mit Hilfe der Vogel-Fulcher-Tammann-Funktion sehr gut mit den Relaxationszeiten τ_{eq} aus der Alterung übereinstimmt.

Dabei bestimmt die strukturelle α -Relaxation auch dann die Dynamik des Systems, wenn die Messung des Alterungsvorgangs im spektralen Bereich der β -Relaxation vorgenommen wurde. Besonders interessant ist auch das ionenleitende Glas CKN. Es zeigt bei tieferen Temperaturen eine Entkoppelung der *dielektrischen* Relaxation des Modulus von der *mechanischen* Relaxation. Interessanterweise stimmt die aus dem *dielektrischen* Alterungsexperiment mit dem modifizierten KWW-Ansatz bestimmte Relaxationszeit τ_{eq} mit der Extrapolation der *mechanischen* Relaxationszeiten, und nicht mit den *dielektrischen* Relaxationszeiten überein. Dies zeigt, dass die Alterung und damit deren Relaxationsverhalten von der *strukturellen* Relaxation bestimmt wird und unsere Methode zur Auswertung deshalb auch die strukturelle Relaxationszeit als Ergebnis liefert.

Die hier vorgestellten Untersuchungen zur physikalischen Alterung in Gläsern haben gezeigt, dass sich die in [Lunkenheimer *et al.* 2005] vorgeschlagene Methode zur Auswertung tatsächlich sehr gut eignet, um die tatsächliche strukturelle Dynamik zu beschreiben, mit der das System nach einem schnellen Abkühlen unterhalb der Glas temperatur in seinen Gleichgewichtszustand strebt. Es ergibt sich, im Gegensatz zu den bisherigen Methoden, ein übereinstimmendes Bild der Dynamik oberhalb und unterhalb der Glas temperatur. Dabei wurden hier allerdings nur Untersuchungen mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie vorgenommen. Deshalb wären Experimente mit anderen

Messmethoden (z. B. mechanischer Spektroskopie) wünschenswert, bei denen ein Glas schnell auf eine Temperatur unterhalb der Glastemperatur abgekühlt wird und dann die Änderung der Eigenschaften bis zum Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts verfolgt wird. So könnte geklärt werden, ob die vorgestellte Methode allgemein für beliebige Eigenschaften verwendet werden kann, die sich während der Alterung ändern.

Eine Erweiterung der Messungen auf Temperaturen, die tiefer unter der Glastemperatur liegen als einige Kelvin, wäre ebenfalls interessant. Problematisch ist dabei allerdings der sehr schnelle Anstieg der Relaxationszeiten bei sinkenden Temperaturen. Dadurch müsste man sehr lange die Temperatur konstant halten, um das Gleichgewicht zu erreichen. Die Messungen an PC bei 148.5 K haben gezeigt, dass das thermodynamische Gleichgewicht zumindest annähernd erreicht werden muss, um eine sinnvolle Relaxationszeit zu bestimmen.

A Auswertung der Meßgrößen

A.1 Umrechnung der Impedanz in Admittanz und komplexe Dielektrizitätszahl

Die in den Kapiteln 3.2.1.3 und 3.2.2.1 beschriebene α -Analyzer sowie die Messgeräte HP 4284A, HP 4285A, HP 4291A Agilent 4991 und Agilent 4294 die Impedanz Z^* messen die komplexe Impedanz Z^* einer Probe, welche sich reziprok zur Admittanz Y^* verhält:

$$Z^* = \frac{1}{Y^*} \quad (\text{A.1})$$

Die Admittanz weist dabei eine direkte Proportionalität zur komplexen Kapazität C^* auf:

$$Y^* = i\omega C^* = i\omega(\varepsilon' - i\varepsilon'')C_0 \quad (\text{A.2})$$

Dabei ist C_0 die geometrische Kapazität der Probe.

Reale Dielektrika lassen sich als eine Parallelschaltung eines Ohmschen Widerstandes (mit dem Leitwert G) mit einer Kapazität C darstellen. Bei einem solchen Ersatzschaltbild gilt für die Admittanz:

$$Y^* = G + i\omega C_P \quad (\text{A.3})$$

Ein Vergleich mit Gleichung (A.2) liefert nun folgende Beziehungen für den Real- und Imaginärteil der Permittivität:

$$\varepsilon' = \frac{C_P}{C_{geo}} \quad (\text{A.4})$$

$$\varepsilon'' = \frac{G}{\omega C_{geo}} \quad (\text{A.5})$$

Da einige der verwendeten Messgeräte direkt die Messwerte für die Kapazität und den Leitwert liefern, wird der Aufwand zur Auswertung dieser Gleichungen auf ein Minimum reduziert. Bei den anderen Geräten findet die Umrechnung in G und C_P üblicherweise im Messprogramm statt.

A.2 Optische Messungen: Transmission und Phasenverschiebung

Im Submillimeterfrequenzbereich kommen die Gesetze der Optik zur Anwendung. Zur besseren Übersicht wird deshalb der komplexe Brechungsindex n^* eingeführt:

$$n^* = n + ik = \sqrt{\varepsilon^*} \quad (\text{A.6})$$

Daraus folgt für den Real- und Imaginärteil:

$$n = \sqrt{\frac{1}{2}\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + \frac{1}{2}\varepsilon'} \quad (\text{A.7})$$

$$k = \sqrt{\frac{1}{2}\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} - \frac{1}{2}\varepsilon'} \quad (\text{A.8})$$

Beim Durchgang von Strahlung durch eine Probe der Dicke d wird deren Intensität gemäß dem *Lambert-Beer*'schen Gesetz (A.9) abgeschwächt:

$$I(d) = I_0 \cdot e^{-\alpha d} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda_0} \quad (\text{A.9})$$

Dabei entspricht α dem Absorptionskoeffizienten und λ_0 der Wellenlänge im Vakuum. Neben der Strahlungsdämpfung kommt es zu einer dickenabhängigen Phasendrehung beim *einmaligen* Durchgang der Welle durch die Probe:

$$\beta = \frac{2\pi n d}{\lambda_0} \quad (\text{A.10})$$

Unter Berücksichtigung von Mehrfachreflexionen ergeben sich folgende Gleichungen für Betrag und Phase der komplexen Transmission durch eine Probe endlicher Dicke [Grüner 1998]:

$$T = \frac{[(1 - R)^2 + 4R \sin^2 \phi_r] \exp\{-\alpha d\}}{(1 - R \exp\{-\alpha d\})^2 + 4R \exp\{-\alpha d\} \sin^2\{\beta + \phi_r\}} \quad (\text{A.11})$$

$$\begin{aligned} \phi_t = \frac{2\pi n d}{\lambda_0} - \arctan \left\{ \frac{k(n^2 + k^2 - 1)}{(k^2 + n^2)(2 + n)n} \right\} \\ + \arctan \left\{ \frac{R \exp\{-\alpha d\} \sin^2\{\beta + \phi_r\}}{1 - R \exp\{-\alpha d\} \cos^2\{\beta + \phi_r\}} \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

wobei

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad \text{und} \quad \phi_r = \arctan \left\{ \frac{2k}{n^2 + k^2 - 1} \right\} \quad (\text{A.13})$$

den Betrag und die Phase der komplexen Reflexion darstellen. Demnach sind Betrag und Phase der komplexen Transmission lediglich Funktionen der Vakuumwellenlänge, der Probendicke und des komplexen Brechungsindex. Ein zum Lieferumfang des Submillimeter-Spektrometers gehörendes Auswertungsprogramm erlaubt die Auflösung des Gleichungssystems, so daß man die frequenzabhängigen dielektrischen Größen erhält.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Polarisationsmechanismen in Dielektrika	6
2.2	Dielektrische Verschiebung als Antwort auf ein Stufensignal	8
2.3	Debye-Relaxation	11
2.4	Radiale Dichtefunktion von Kristall, Glas und Gas	12
2.5	Temperaturabhängigkeit der Entropie am Glasübergang	14
2.6	Starke und fragile Glasbildner im Angell plot	16
2.7	Schematische Darstellung der Verlustspektren typischer Glasbildner . . .	17
2.8	Modelle zur Beschreibung der zeitabhängigen α -Relaxation	19
2.9	Modelle zur Beschreibung des α -Peaks in der Frequenzabhängigkeit . . .	20
2.10	Hochfrequenzflanke als β -Relaxation	23
2.11	Konzept der fiktiven Temperatur anhand des Angell-Plots	26
2.12	Probleme des klassischen KWW am Beispiel von Glyzerin	31
2.13	Anpassung mit dem modifizierten KWW-Gesetz	33
2.14	Vergleich: modifiziertes KWW-Gesetz für τ und ν	34
3.1	Niederfrequenzofen	36
3.2	Übersicht über Apparaturen und Techniken	38
3.3	Edelstahlkondensator für NF-Messungen	39
3.4	Prinzipschaltbild Frequenzganganalysator Novocontrol α -Analyzer . . .	40
3.5	Prinzipschaltbild LCR-Meter HP 4284A	40
3.6	Probenpräparation HF-Reflexion	42
3.7	Blockschaltbild Impedanz Analysator HP 4291A	43
3.8	Ersatzschaltbild für eine Koaxialleitung	44
3.9	Netzwerkanalysator HP 8510C	46
3.10	Aufbau eines Rückwärtswellenoszillators	47
3.11	Quasi-optisches Spektrometer	48
4.1	Molekülstruktur von Propylenglykol	53
4.2	Breitbandiges dielektrisches Spektrum von Propylenglykol	54
4.3	Relaxationskarte $\tau(T)$ für Propylenglykol	55
4.4	Molekülstruktur von Salol	56
4.5	Breitbandiges dielektrisches Verlustspektrum von Salol	57
4.6	Salol: Vergleich der dielektrischen Daten mit Lichtstreuung	59
4.7	Relaxationskarte $\tau(T)$ für Salol	60
4.8	Molekülstruktur von Xylitol	62

4.9	Breitbandiges dielektrisches Verlustspektrum von Xylitol	63
4.10	(a) Parameter der Anpassung und Vergleich der Relaxationszeiten von Xylitol mit der Literatur	64
4.11	Breitbandiges Spektrum von Glyzerin mit Daten zur Alterung bei 179 K .	65
4.12	Breitbandiges dielektrisches Spektrum von Salol mit Spektren bei Alterung	66
4.13	Breitbandiges Spektrum von Xylitol mit gealterten Spektren	67
4.14	Breitbandiges Spektrum von $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]_{0.4}[\text{KNO}_3]_{0.6}$ mit gealterten Spek- tren	69
4.15	Zeitabhängigkeit der Alterung von PC, PG, Glyzerin und Salol - Anpas- sung mit mit konventioneller KWW-Funktion	70
4.16	Parameter zur klassischen Auswertung	71
4.17	Auswertung der Zeitabhängigkeit mit modifiziertem KWW an Glyzerin .	72
4.18	Auswertung Zeitabhängigkeit mit modifiziertem KWW an PC, PG und Salol	73
4.19	Zeitabhängigkeit von ε' am Beispiel von Glyzerin und PC	75
4.20	Skalierungsverhalten der Zeitabhängigkeit	76
4.21	Zeitabhängigkeit von ε' und ε'' für Xylitol	77
4.22	Skalierungsverhalten der Zeitabhängigkeit von ε'' für Xylitol	78
4.23	Frequenzabhängigkeit des Verlustes der gealterten Xylitol-Proben mit Fit- parametern.	79
4.24	Zeitabhängigkeit von ε'' und M'' von CKN	81
4.25	Frequenzabhängigkeit der bei 329 K gealterten CKN-Spektren im Detail .	82
4.26	Skalierungsverhalten bei CKN	83
4.27	Relaxationszeiten im Vergleich	84

Literaturverzeichnis

- ADAM, S. F., *Microwave theory and applications*, Adam Microwave Consulting, inc., Los Altos (1992).
- AGILENT TECHNOLOGIES, *Agilent E4991A RF Impedance/Material Analyzer Operation Manual* (2002).
- AGILENT TECHNOLOGIES, *Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer Operation Manual* (2003a).
- AGILENT TECHNOLOGIES, *Agilent Technologies Impedance Measurement Handbook* (2003b).
- ANDERSON, P., *Through the glass lightly*, *Science*, **267**, 1615 (1995).
- ANGELL, C. A., *Strong and Fragile Liquids*, in: G. B. NGAI, K. L. AND WRIGHT (Hg.), *Relaxations in Complex Systems*, National Technical Information Service, Springfield (1985).
- ANGELL, C. A., L. BOEHM, M. OGUNI UND D. L. SMITH, *Far IR Spectra and Heat Capacities for Propylene Carbonate and Propylene Glycol, and the Connection to the Dielectric Response Function*, *J. Mol. Liq.*, **56**, 275 (1993).
- ANGELL, C. A., J. WONG UND W. F. EDGELL, *Far-Infrared Spectra of Inorganic Nitrate and Chloride Glasses, Liquids, and Crystals: Complex Ions or Optical Phonons?*, *J. Chem. Phys.*, **51**, 4519 (1969).
- ANGELL, W., C. A. AND SICHINA, *Thermodynamics of the glass transition: empirical aspects*, *Ann. New York Acad. Sci.*, **279**, 53 (1976).
- BARTHEL, J., K. BACHHUBER, R. BUCHNER, J. B. GILL UND M. KLEEBAUER, *Dielectric spectra of some common solvents in the microwave region. Dipolar aprotic solvents and amides*, *Chem. Phys. Lett.*, **167**, 62 (1990).
- BENGTZELIUS, U., W. GÖTZE UND A. SJÖLANDER, *Dynamics of supercooled liquids and the glass transition*, *J. Phys. C*, **17**, 5915 (1984), 2fach.
- BLOCHOWICZ, T., C. GAINARU, P. MEDICK, C. TSCHIRWITZ UND E. A. RÖSSLER, *The dynamic susceptibility in glass forming molecular liquids: The search for universal relaxation patterns II*, *J. Chem. Phys.*, **124**, 134503/1 (2006).

- BOEHM, L., D. L. SMITH UND C. A. ANGELL, *Far infrared and dielectric relaxation spectra in supercooled water and water + propylene glycol solutions*, *J. Mol. Liq.*, **36**, 153 (1987).
- BÖHMER, R. UND C. A. ANGELL, *Correlations of the nonexponentiality and state dependence of mechanical relaxations with bond connectivity in Ge-As-Se supercooled liquids*, *Phys. Rev. B*, **45**, 10091 (1992).
- BÖHMER, R. UND C. A. ANGELL, *Local and Global Relaxations in Glass Forming Materials*, in: R. RICHERT UND A. BLUMEN (Hg.), *Disorder Effects on Relaxational Processes*, (Seiten 11–54), Springer, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo (1994).
- BÖHMER, R., M. MAGLIONE, P. LUNKENHEIMER UND A. LOIDL, *Radio-frequency dielectric measurements at temperatures from 10 to 450 K*, *J. Appl. Phys.*, **65**, 901 (1989).
- BÖHMER, R., K. L. NGAI, C. A. ANGELL UND D. J. PLAZEK, *Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers*, *J. Chem. Phys.*, **99**, 4201 (1993).
- BORN, M. UND E. WOLF, *Principles of Optics*, Pergamon Press, Oxford (1980).
- BRAND, R., *Breitbandige dielektrische Spektroskopie zur Untersuchung der Glasdynamik plastischer Kristalle*, Pro BUSINESS, Berlin (2001).
- BRODIN, A. UND E. A. RÖSSLER, *Depolarized light scattering study in glycerol*, *Eur. Phys. J. B*, **44**, 3 (2005).
- BUCHENAU, U., M. OHL UND A. WISCHNEWSKI, *A new interpretation of dielectric data in molecular glass formers*, *J. Chem. Phys.*, **124**, 094505 (2006).
- BUCHENAU, Y. M., U. AND GALPERIN, V. L. GUREVICH, P. D. A., M. A. RAMOS UND H. R. SCHÖBER, *Interaction of soft modes and sound-waves in glasses*, *Phys. Rev. B*, **46**, 2798 (1992).
- CHAMBERLIN, R. V., *Non-Arrhenius response of glass-forming liquids*, *Phys. Rev. B*, **48**, 15638 (1993).
- CHAMBERLIN, R. V., *Mesoscopic mean-field theory for supercooled liquids and the glass transition*, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 2520 (1999).
- COLE, K. S. UND R. H. COLE, *Dispersion and Absorption in Dielectrics*, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941).
- COLE, R. H. UND E. TOMBARI, *Analysis of electric relaxation in sodium trisilicate and lithium fluoroborate glasses from 10^2 to 10^9 Hz and 25 to 300°C.*, *J. Non-Cryst. Solids*, (Seiten 969–972) (1991).

- CRAMER, C., K. FUNKE, M. BUSCHER, A. HAPPE, T. SAATKAMP UND D. WILMER, *Ion dynamics in glass-forming systems. II. Conductivity spectra above the glass transformation temperature*, *Philos. Mag. B*, **71**, 713 (1995).
- CTI-CRYOGENICS, *Cryo-Torr Pumps and Refrigerators* (1989).
- CUMMINS, H. UND G. LI, *Reply to "Comment on 'Light-scattering investigation of alpha and beta relaxation near the liquid-glass transition..."*, *Phys. Rev. E*, **50**, 1720 (1994).
- CUMMINS, H. Z., *The liquid-glass transition: a mode-coupling perspective*, *J. Phys: Condens. Matter*, **11**, A95 (1999).
- CUMMINS, H. Z., W. M. DU, M. FUCHS *et al.*, *Light-scattering spectroscopy of the liquid-glass transition in CaKNO₃ and in the molecular glass Salol: Extended-mode-coupling-theory analysis*, *Phys. Rev. E*, **47**, 4223 (1993).
- CUMMINS, H. Z., G. LI, Y. H. HWANG *et al.*, *Dynamics of supercooled liquids and glasses: comparison of experiments with theoretical predictions*, *Z. Physik B*, **103**, 501 (1997).
- DAVIDSON, D. W. UND R. H. COLE, *Dielectric Relaxation in Glycerine*, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1417 (1950).
- DAVIDSON, D. W. UND R. H. COLE, *Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol*, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1484 (1951).
- DENDZIK, Z., M. PALUCH, Z. GBURSKI UND J. ZIOLO, *On the universal scaling of the dielectric relaxation in dense media*, *J. Phys.: Cond. Matter*, **9**, L339 (1997), 2fach.
- DIXON, P. K., *Specific-heat spectroscopy and dielectric susceptibility measurements of salol at the glass transition*, *Phys. Rev. B*, **42**, 8179 (1990).
- DIXON, P. K., N. MENON UND S. R. NAGEL, *Comment on 'Light-scattering investigation of α and β relaxation near the liquid-glass transition of the molecular glass Salol'*, *Phys. Rev. E*, **50**, 1717 (1994).
- DIXON, P. K., L. WU, S. R. NAGEL, B. D. WILLIAMS UND J. P. CARINI, *Scaling in the Relaxation of Supercooled Liquids*, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 1108 (1990).
- DU, W. M., G. LI, H. Z. CUMMINS, M. FUCHS, J. TOULOUSE UND L. A. KNAUSS, *Light-scattering study of the liquid-glass transition in propylene carbonate*, *Phys. Rev. E*, **49**, 2192 (1994).
- DYRE, J. C. UND N. B. OLSEN, *Minimal model for beta-relaxation in viscous liquids*, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 155703/1 (2003).

- EDIGER, M. D., C. A. ANGELL UND S. R. NAGEL, *Supercooled Liquids and Glasses*, *J. Phys. Chem. (USA)*, **100**, 13200 (1996), auch als Preprint.
- ELLIOTT, S. R., *A Unified Model for the Low-Energy Vibrational Behaviour of Amorphous Solids*, *Europhys. Lett.*, **19**, 201 (1992).
- ELLIOTT, S. R., *Frequency-dependent conductivity in ionically and electronically conducting amorphous solids*, *Solid State Ionics*, (Seiten 27–40) (1994).
- FICHTL, R., P. LUNKENHEIMER, J. HEMBERGER, V. TSURKAN UND A. LOIDL, *Glassy freezing of orbital dynamics in FeCr_2S_4 and FeSc_2S_4* , *J. Non. Cryst. Solids*, **351**, 2793 (2005).
- FRANOSCH, T., M. FUCHS, W. GÖTZE, M. R. MAYR UND A. P. SINGH, *Theory for the reorientational dynamics in glass-forming liquids*, *Phys. Rev. E*, **56**, 5659 (1997), auch als preprint.
- FULCHER, G. S., *Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **8**, 339 (1923).
- GÖTZE, W., *Properties of the Glass Transition Instability Treated within a Mode Coupling Theory*, *Z. Physik B*, **60**, 195 (1985).
- GÖTZE, W., *Recent tests of the mode-coupling theory for glassy dynamics*, *J. Phys: Condens. Matter*, **11**, A1 (1999), to be published in *J. Phys.: Cond. Matter* 1999.
- GÖTZE, W., A. P. SINGH UND T. VOIGTMANN, *Reorientational relaxation of a linear probe molecule in a simple glassy liquid*, *Phys. Rev. E*, **61**, 6934 (2000).
- GÖTZE, W. UND L. SJÖGREN, *Relaxation processes in supercooled liquids*, *Rep. Prog. Phys.*, **55**, 241 (1992).
- GRIGERA, N. E., T. S. AND ISRAELOFF, *Observation of Fluctuation-Dissipation-Theorem Violations in a Structural Glass*, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 5038 (1999).
- GRÜNER, G., *Millimeter and Submillimeter Wave Spectroscopy of Solids*, Springer, New York (1998).
- GRZYBOWSKA, K., A. GRZYBOWSKI, J. ZIOLO UND S. PALUCH, M. AND CAPACCIOLI, *Dielectric secondary relaxations in polypropylene glycols*, *J. Chem. Phys.*, **125**, 044904 (2006).
- HANSEN, C., F. STICKEL, R. RICHERT, UND E. W. FISCHER, *Dynamics of glass-forming liquids. IV. True activated behavior above 2GHz in the dielectric alpha-relaxation of organic liquids*, *J. Chem. Phys.*, **108**, 6408 (1998).

- HAVRILIAK, S., S. AND NEGAMI, *A Complex Plane Analysis of Alpha-Dispersions in some Polymers*, *J. Polymer Sci. C*, **14**, 99 (1966).
- HAVRILIAK, S., S. AND NEGAMI, *A Complex Plane Analysis of Dielectric and Mechanical Relaxation Process in some Polymers*, *Polymer*, **8**, 161 (1967).
- HEMBERGER, J., *Dielektrische Spektroskopie am Orientierungsglasübergang*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Aachen (1997).
- HEWLETT-PACKARD, *Product Note 8510-3 - Materials Measurement* (1985).
- HEWLETT-PACKARD, *Operation Manual HP 4191A RF Impedance Analyzer* (1990).
- HEWLETT-PACKARD, *Operation and Programming Manual HP 8510C Network Analyzer* (1991a).
- HEWLETT-PACKARD, *Operation Manual HP 4284A Precision LCR-Meter* (1991b).
- HEWLETT-PACKARD, *HP 4291A RF Impedance/Material Analyzer Service Manual* (1995).
- HODGE, I. M., *Enthalpy relaxation and recovery in amorphous materials*, *J. Non-Cryst. Solids*, **169**, 211 (1994).
- HOFMANN, A., F. KREMER, E. W. FISCHER UND A. SCHÖNHALS, *The Scaling of the α - and β -Relaxation in Low Molecular Weight and Polymeric Glassforming Systems*, in: R. RICHERT UND A. BLUMEN (Hg.), *Disorder effects on relaxational processes*, Kapitel 10, (Seiten 309–331), Springer, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo (1994).
- HOWELL, F. S., R. A. BOSE, P. B. MACEDO UND C. T. MOYNIHAN, *Electrical Relaxation in a Glass-Forming Molten Salt*, *J. Phys. Chem. (USA)*, **78**, 639 (1974), + Graphik.
- JOHARI, G. P. UND M. GOLDSTEIN, *Viscous Liquids and the Glass Transition. II. Secondary Relaxations in Glasses of Rigid Molecules*, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2372 (1970).
- KARPOV, V. G., M. I. KLINGER UND F. N. IGNATIEV, *Theory of low-temperature anomalies in thermal-properties of amorphous structures*, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **84**, 760 (1983a).
- KARPOV, V. G., M. I. KLINGER UND F. N. IGNATIEV, *Theory of low-temperature anomalies in thermal-properties of amorphous structures*, *Sov. Phys. JETP*, **57**, 439 (1983b).
- KÄS, G. UND P. PAULI, *Mikrowellentechnik: Grundlagen, Anwendung und Meßtechnik*, Franzis-Verlag GmbH, München (1991).

- KITTEL, C., *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenburg Verlag, München Wien, 11 Auflage (1996).
- KIVELSON, D., S. A. KIVELSON, X. ZHAO, Z. NUSSINOV UND G. TARJUS, *A thermodynamic theory of supercooled liquids*, *Physica A*, **219**, 27 (1995).
- KNAAK, W., F. MEZEI UND B. FARAGO, *Observation of Scaling Behaviour of Dynamic Correlations near Liquid-Glass Transition*, *Europhys. Lett.*, **7**, 529 (1988).
- KOEHLER, M., *Relaxation phenomena in glassforming liquids*, Nummer Master Thesis, Universität Augsburg (2007).
- KOHLRAUSCH, R., *Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche*, *Ann. Phys.*, **167**, 179 (1854).
- KOZIMA, K., W. SUETKA UND P. N. SCHATZ, *Optical constants of thin films by a Kramers-Kronig method*, *J. Opt. Soc. Am.*, **56**, 181 (1966).
- KUDLIK, A., S. BENKHOF, T. BLOCHOWICZ, C. TSCHIRWITZ UND E. ROESSLER, *The dielectric response of simple organic glass formers*, *J. Mol. Structure*, **479**, 201 (1999).
- KUDLIK, A., S. BENKHOF, R. LENK UND E. RÖSSLER, *Spectral Shape of the α -Process in Supercooled Liquids Revisited.*, *Europhys. Lett.*, **32**, 511 (1995).
- LAUGHLIN, W. T. UND D. R. UHLMANN, *Viscous Flow in Simple Organic Liquids*, *J. Phys. Chem.*, **76**, 2317 (1972).
- LE STANGUENNEC, M. UND S. R. ELLIOTT, *Frequency-dependent ionic conductivity in AgI-AgPO₃ glasses*, *Solid State Ionics*, **73**, 199 (1994).
- LEE, W. K., J. F. LIU UND A. S. NOWICK, *Limiting Behavior of ac Conductivity in Ionically Conducting Crystals and Glasses: A New Universality*, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 1559 (1991).
- LEHENY, R. L. UND S. R. NAGEL, *Frequency-domain study of physical aging in a simple liquid*, *Phys. Rev. B*, **57**, 5154 (1998).
- LEÓN, C. UND K. L. NGAI, *Rapidity of the Change of the Kohlrausch Exponent of the α -Relaxation of Glass-Forming Liquids at T_B or T_β and Consequences*, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4045 (1999).
- LEÓN, C., K. L. NGAI UND C. M. ROLAND, *Relationship between the primary and secondary dielectric relaxation processes in propylene glycol and its oligomers*, *J. Chem. Phys.*, **110**, 11585 (1999).
- LEUTHEUSSER, E., *Dynamical model of the liquid-glass transition*, *Phys. Rev. A*, **29**, 2765 (1984), 2fach.

- LI, G., W. M. DU, X. K. CHEN UND H. Z. CUMMINS, *Testing mode-coupling predictions for α and β relaxation in $\text{Ca}_{0.4}\text{K}_{0.6}(\text{NO}_3)_{1.4}$ near the liquid-glass transition by light scattering*, *Phys. Rev. A*, **45**, 3867 (1992a).
- LI, G., W. M. DU, A. SAKAI UND H. Z. CUMMINS, *Light-scattering investigation of α and β relaxation near the liquid-glass transition of the molecular glass Salol*, *Phys. Rev. A*, **46**, 3343 (1992b).
- LIM, B. S., A. V. VAYSLEYB UND A. S. NOWICK, *Nature of the Constant-Loss Dielectric Response of Various Crystals and Glasses*, *Ann. Phys. A (USA)*, **56**, 8 (1993).
- LUNKENHEIMER, P., *Dielectric spectroscopy of glassy dynamics*, Shaker Verlag, Aachen (1999).
- LUNKENHEIMER, P., P. A., M. DRESSEL *et al.*, *Dielectric Spectroscopy at High Frequencies on Glass Forming Liquids*, in: C. A. E. A. ANGELL (Hg.), *Structure and Dynamics of Glasses and Glass Formers*, Band 455, (Seiten 47–57), Material Research Society, Pittsburgh (1997a), MRS Symposium Proceedings Vol. 455.
- LUNKENHEIMER, P., P. A., M. DRESSEL *et al.*, *High-Frequency Dielectric Spectroscopy on Glass Forming Liquids*, in: F. J. T., D. KIVELSON, U. MOHANTY UND K. A. NELSON (Hg.), *Supercooled Liquids, Advances and Novel Applications*, (Seiten 168–180), American Chemical Society, Washington, DC (1997b), ACS Symposium Series Vol. 676.
- LUNKENHEIMER, P., G. GERHARD, F. DREXLER, R. BÖHMER, A. LOIDL UND W. PANNHORST, *Ionic conductivity in $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ based glasses and glass ceramics*, *Z. Naturforsch.*, **50a**, 1151 (1995).
- LUNKENHEIMER, P. UND A. LOIDL, *'Boson peak' and high-frequency excitations in glassy crystals*, *cond-mat/0210067* (2002a).
- LUNKENHEIMER, P. UND A. LOIDL, *Dielectric spectroscopy of glass-forming materials: α -relaxation and excess wing*, *Chemical Physics*, **284**, 205 (2002b).
- LUNKENHEIMER, P. UND A. LOIDL, *Glassy Dynamics Beyond the α -relaxation*, in: F. KREMER UND A. SCHÖNHALS (Hg.), *Broadband Dielectric Spectroscopy*, (Seiten 131–169), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2003).
- LUNKENHEIMER, P. UND A. LOIDL, *High-frequency excitations in glassy crystals*, *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 4551 (2006).
- LUNKENHEIMER, P., A. PIMENOV, M. DRESSEL, Y. G. GONCHAROV, R. BÖHMER UND A. LOIDL, *Fast Dynamics of Glass-Forming Glycerol Studied by Dielectric Spectroscopy*, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 318 (1996).

- LUNKENHEIMER, P., A. PIMENOV UND A. LOIDL, *Fast Dynamics in CKN and CRN Investigated by Dielectric Spectroscopy*, *Phys. Rev. Lett.* , **78**, 2995 (1997c).
- LUNKENHEIMER, P., U. SCHNEIDER, R. BRAND UND A. LOIDL, *Glassy dynamics*, *Contemporary Physics*, **41**, 15 (2000).
- LUNKENHEIMER, P., R. WEHN UND A. LOIDL, *Dielectric spectroscopy on aging glasses*, *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 4941 (2006).
- LUNKENHEIMER, P., R. WEHN, T. RIEGGER UND A. LOIDL, *Excess wing in the dielectric loss of glass formers: further evidence for a β -relaxation*, *J. Non-Cryst. Solids*, **307-310**, 336 (2002).
- LUNKENHEIMER, P., R. WEHN, U. SCHNEIDER UND A. LOIDL, *Glassy Aging Dynamics*, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 055702 (2005).
- MALINOVSKY, V. K., V. N. NOVIKOV UND A. P. SOKOLOV, *Investigation of Structural Correlations in Disordered Materials by Raman Scattering Measurements*, *J. Non-Cryst. Solids*, **90**, 485 (1987).
- MENON, N., K. P. O'BRIEN, P. K. DIXON *et al.*, *Wide-frequency dielectric susceptibility measurements in glycerol*, *J. Non-Cryst. Solids*, **141**, 61 (1992).
- MINOGUCHI, A., K. KITAI UND N. R., *Difference and similarity of dielectric relaxation processes among polyols*, *Phys. Rev. E*, **68**, 031501 (2003).
- MOPSIK, F. I., *Precision time-domain dielectric spectrometer*, *Rev. Scy. Instrum*, **55**, 79 (1984).
- MOYNIHAN, C. T., P. B. MACEDO, C. J. MONTROSE *et al.*, *Structural relaxation in vitreous materials*, *Annals New York Academy of Sciences*, **279**, 15 (1976).
- NARAYANASWAMY, O. S., *A model of structural relaxation in glass*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 491 (1971).
- NEUFELD, J. D. UND G. ANDERMAN, *Kramers-Kronig dispersion-analysis method for treating infrared transmittance data*, *J. Opt. Soc. Am.* , **62**, 1156 (1972).
- NGAI, K. L., *Universality of Low-frequency Fluctuation, Dissipation and Relaxation Properties of Condensed Matter. I*, *Comments Solid State Phys.*, **9**, 127 (1979).
- NGAI, K. L., H. JAIN UND O. KANERT, *Physical origins of the $\omega^{1.0}$ -dependent and the ω^q -dependent ($q \approx 1.3$) contributions to the conductivity relaxation of glassy ionic conductors*, *J. Non-Cryst. Solids*, **222**, 383 (1997).

- NGAI, K. L., P. LUNKENHEIMER, C. LEÓN, U. SCHNEIDER, R. BRAND UND A. LOIDL, *Nature and properties of the Johari-Goldstein β -Relaxation in the equilibrium liquid state of a class of glass-formers*, *J. Chem. Phys.*, **115**, 1405 (2001).
- NGAI, K. L., U. STROM UND O. KANERT, *The nature of the linear frequency dependent alternating current conductivity interpolating between conductivity relaxational and vibrational responses in alkali oxide glasses*, *Phys. Chem. Glasses*, **33**, 109 (1992).
- NOVOCONTROL, *Quatro Cryosystems 4.4 Owner's Manual* (1995).
- NOVOCONTROL, *Alpha High Resolution Dielectric Analyzer User's Manual* (1998).
- OLDEKOP, V. W., *Theoretische Betrachtungen über die Zähigkeit von Gläsern*, *Glas-techn. Ber.*, (Seiten 8–14) (1956).
- OLSEN, N. B., *Scaling of β -relaxation in the equilibrium state of sorbitol*, *J. Non. Cryst. Solids*, **235-237**, 399 (1998).
- OLSEN, N. B., J. C. DYRE UND T. CHRISTENSEN, *Structural Relaxation Monitored by Instantaneous Shear Modulus*, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1031 (1998).
- PALUCH, M., C. M. ROLAND, S. PAWLUS, J. ZIOLO UND K. L. NGAI, *Does the Arrhenius temperature dependence of the Johari-Goldstein relaxation persist above T_g* , *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 115701/1 (2003).
- PEHL, E., *Mikrowellentechnik Band 1: Wellenleitung und Leitungsbausteine*, 2. Auflage, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg (1988).
- PIMENOV, A., P. LUNKENHEIMER, H. RALL, R. KOHLHAAS, A. LOIDL UND R. BÖHMER, *Ion transport in the fragile glass former $3\text{KNO}_3\text{-}2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$* , *Phys. Rev. E*, **54**, 676 (1996).
- PIMENOV, A. A. B. R., A. AND LOIDL, *Structural relaxation in a molten salt probed by time-dependent dc conductivity measurements*, *J. Non-Cryst. Solids*, **212**, 89 (1997).
- PLAZEK, D. J. UND K. L. NGAI, *Correlation of Polymer Segmental Chain Dynamics with Temperature-Dependent Time-Scale Shifts*, *Macromolecules*, **24**, 1222 (1991).
- QI, F., K. U. SCHUG, S. DUPONT *et al.*, *Structural relaxation of the fragile glass-former propylene carbonate studied by nuclear magnetic resonance*, *J. Chem. Phys.*, **112**, 9455 (2000).
- RINN, B., W. DIETERICH UND P. MASS, *Stochastic modelling of ion dynamics in complex systems: dipolar effects*, *Phil. Mag.*, **77**, 1283 (1998).
- RITLAND, H. N., *Limitations of the Fictive Temperature Concept*, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **39**, 403 (1956).

- RÜDISSE, S., A. HALLBRUCKER, E. MAYER UND G. P. JOHARI, *Enthalpy, entropy, and structural relaxation behaviors of A- and B-DNA in their vitrified states and the effect of water on the dynamics of B-DNA*, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 266 (1997).
- SCHERER, G. W., *Relaxation in glass and composites*, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida (1992).
- SCHILLING, R., *Mode Coupling Approach to the Glass Transition*, in: R. RICHERT UND A. BLUMEN (Hg.), *Disorder Effects on Relaxational Processes*, Kapitel 6, (Seiten 193–231), Springer, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo (1994).
- SCHILLING, R. UND T. SCHEIDSTEGE, *Mode Coupling Approach to the Ideal Glass Transition of Molecular Liquids: Linear Molecules*, *Phys. Rev. E*, **56**, 2932 (1997), auch als Preprint (Preprint 3fach).
- SCHIRMACHER, W., G. DIEZEMANN UND C. GANTER, *Harmonic Vibrational Excitations in Disordered Solids and the 'Boson Peak'*, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 136 (1998).
- SCHNEIDER, U., *Breitbandige dielektrische Studien der Dynamik struktureller Glasbildner*, Libri Books on Demand, Norderstedt (2000).
- SCHNEIDER, U., R. BRAND, P. LUNKENHEIMER UND A. LOIDL, *Scaling of broadband dielectric data of glass-forming liquids and plastic crystals*, *Eur. Phys. J. E*, **2**, 67 (2000a).
- SCHNEIDER, U., P. LUNKENHEIMER, R. BRAND UND A. LOIDL, *Dielectric and far-infrared spectroscopy of glycerol*, *J. Non-Cryst. Solids*, **235/237**, 173 (1998).
- SCHNEIDER, U., P. LUNKENHEIMER, R. BRAND UND A. LOIDL, *Broadband dielectric spectroscopy on glass-forming propylene carbonate*, *Phys. Rev. E*, **59**, 6924 (1999).
- SCHNEIDER, U., P. LUNKENHEIMER, R. BRAND UND A. LOIDL, *Excess Wing in the Dielectric Loss of Glass Formers: A Johari-Goldstein β Relaxation?*, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 5560 (2000b).
- SCHÖNHALS, A., F. KREMER, A. HOFMANN, E. W. FISCHER UND E. SCHLOSSER, *Anomalies in the Scaling of the Dielectric α -Relaxation*, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 3459 (1993).
- SCHÖNHALS, A., F. KREMER UND E. SCHLOSSER, *Scaling of the α Relaxation in Low-Molecular-Weight Glass-Forming Liquids and Polymers*, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 999 (1991), 2fach.
- SIDEBOTTOM, D. L., P. F. GREEN UND R. K. BROW, *Scaling behaviour in the conductivity of alkali oxide glasses, polymers, and doped crystals*, *J. Non-Cryst. Solids*, **203**, 300 (1996).

- SINCLAIR, R. N., *Inelastic neutron-scattering from amorphous solids*, *J. Non-Cryst. Solids*, **76**, 61 (1985).
- SOKOLOV, A. P., E. RÖSSLER, A. KISLIUK UND D. QUITMANN, *Dynamics of Strong and Fragile Glass Formers: Differences and Correlation with Low-Temperature Properties*, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2062 (1993).
- SOKOLOV, A. P., W. STEFFEN UND E. RÖSSLER, *High-temperature dynamics in glass-forming liquids*, *Phys. Rev. E*, **52**, 5105 (1995).
- SOKOLOV, A. P., W. STEFFEN UND E. RÖSSLER, *Dynamics of glass-forming liquids at high temperatures: a general scenario*, *J. Phys.: Cond. Matter*, **8**, 9587 (1996).
- STICKEL, F., E. W. FISCHER UND R. RICHERT, *Dynamics of glass-forming liquids. I. Temperature-derivative analysis of dielectric relaxation data*, *J. Chem. Phys.*, **102**, 6251 (1995).
- STILLINGER, F. H., *A Topographic View of Supercooled Liquids and Glass Formation*, *Science*, **267**, 1935 (1995).
- STROM, U., J. R. HENDRICKSON, R. J. WAGNER UND P. C. TAYLOR, *Disorder-induced far infrared absorption in amorphous materials*, *Solid State Commun.*, **15**, 1871 (1974).
- STROM, U. UND P. C. TAYLOR, *Temperature and frequency dependences of the far-infrared and microwave optical absorption in amorphous materials*, *Phys. Rev. B*, **16**, 5512 (1977).
- TAMMAN, W., G. AND HESSE, *Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten*, *Z. Anorg. Allg. Chem*, **156**, 245 (1926).
- TOOL, A. Q., *Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **29**, 240 (1946).
- TWYMAN, F., *Annealing of Glass*, *Jour. Soc. Glass. tech.*, **1**, 61 (1917).
- VOGEL, H., *Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten*, *Phys. Z.*, **22**, 645 (1921).
- VOLKOV, A. A., Y. G. M. GONCHAROV, G. V. KOZLOV, S. P. LEBEDEV UND A. M. PROKHOROV, *Dielectric Measurements in the Submillimeter Wavelength Region*, *Infrared Phys.*, **25**, 369 (1985).
- VOLKOV, A. A., G. V. KOZLOV, S. P. LEBEDEV UND A. M. PROKHOROV, *Progress in Submillimeter Spectroscopy of Solid-State*, *Infrared Phys.*, **29**, 747 (1989).

- WEHN, R., P. LUNKENHEIMER UND A. LOIDL, *Broadband dielectric spectroscopy and aging of glass formers*, *J. Non-Cryst. Solids*, **353**, 3862 (2007), cond-mat/0612570.
- WILLIAMS, G. UND D. C. WATTS, *Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour Arising from a Simple Empirical Decay Function*, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 80 (1970).
- WILLIAMS, G., D. C. WATTS, S. B. DEV UND A. M. NORTH, *Further Considerations of Non Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour arising from a Simple Empirical Decay Function*, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 1323 (1971).
- WONG, J. UND J. ANGELL, *Glass: Structure by Spectroscopy*, M. Dekker, New York (1976).
- WUTTKE, J., J. HERNANDEZ, G. LI *et al.*, *Neutron and Light Scattering Study of Supercooled Glycerol*, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 3052 (1994).
- WUTTKE, J., M. SEIDL, G. HINZE, A. TÖLLE, W. PETRY UND G. CODDENS, *Mode-Coupling Crossover in Viscous Toluene Revealed by Neutron and Light Scattering*, *Europhys. J. B*, **1**, 169 (1998).
- YARDIMCI, R. L., H. AND LEHENY, *Aging of the Johari-Goldstein relaxation in the glass-forming liquids sorbitol and xylitol*, *J. Chem. Phys.*, **124**, 214503/1 (2006).
- ZALLEN, R., *The Physics of Amorpheous Solids*, John Wiley and Sons, Inc., NewYork, Chichester, Brisbane, Toronto (1983).

Dank

an alle, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. Alois Loidl für die Möglichkeit, die Promotion in seiner Gruppe durchzuführen und seine ständige Bereitschaft, aktuelle Ergebnisse und Entwicklungen - trotz seiner zahlreichen anderen Aufgaben - spontan mit jedem Mitarbeiter zu Diskutieren.

Herrn Prof. Dr. Ferdinand Haider für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Priv. Doz. Dr. Peter Lunkenheimer für die sehr engagierte, äußerst kompetente und geduldige Betreuung und die freundschaftliche Zusammenarbeit. Ohne seine fachliche Unterstützung, seine tatkräftige Hilfe und enorme Erfahrung bei experimentellen Schwierigkeiten sowie seine vielfältigen Korrekturen wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Meinen Zimmergenossen *Dr. Christion Kegler, Andreas Micheler, Stefan Weber, Lu Jun, Feng Xin* und besonders *Dr. Robert Fichtl* für das stets hervorragende Arbeitsklima in Büro 304 und vielfältige Gespräche über Gott und die Welt.

Herrn Dr. Ulrich Schneider, der Alterungsmessungen an PG, PC und Glyzerin durchgeführt hat, die in dieser Arbeit ausgewertet wurden.

Allen weiteren Mitgliedern der *Dielektrik-Gruppe* also *Herrn MSc Stefan Krohns, Herrn MSc Florian Schrettle, Herrn Stefan Kastner* und der Spezialistin für die Modenkopplungstheorie, *Frau MSc Melanie Köhler*, für die gute Zusammenarbeit.

Frau Dana Vieweg und *Frau Anna Pimenova* für die Hilfe bei der Probenbeschaffung und -vorbereitung für unterhaltsame Gespräche während der Kaffeerrunde.

Herrn Dr. Franz Mayr und *Herrn MSc Stefan Krohns* für die Hilfe beim Satz dieser Arbeit in \LaTeX und der vereinfachten Verwaltung des Literaturverzeichnisses.

Herrn Bastian Hohenauer für die Gestaltung des Umschlags der Verlagsversion dieser Arbeit.

Allen anderen, die durch zahlreiche Diskussionen zu meinem Verständnis der Experimentalphysik beigetragen haben, insbesondere *Herrn Dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda*, *Herrn Prof. Dr. Andrei Pimenov*, *Herrn Priv. Doz. Dr. Joachim Hemberger* und *Herrn Dr. Norbert Büttgen*.

Herrn Thomas Wiedenmann und den *Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt* für die Hilfe beim Bau der Öfen und die prompte Erledigung diverser „Kleinstaufträge“.

Frau Anny Skrobli, *Frau Eleonore Saladie* und insbesondere *Frau Birgitta Eisen Schmid* für die reibungslose und schnelle Organisation aller anfallenden Verwaltungsaufgaben.

Der *gesamten Arbeitsgruppe* für das hervorragende Arbeitsklima, die Hilfsbereitschaft aller und vielfältige Diskussionen im „Café Victor“.

Der *Fußballmannschaft* und dem *Fahrradteam* des Lehrstuhls für tolle Spiele und Trainingsrunden, insbesondere den *Disziplinentrainern* Dr. Manuel Brand(ini)o und Thomas Wiedenmann für notwendiges fußballerisches Sondertraining und die Ausarbeitung der Fahrrad-Strecken („...dieser Berg ist extra für dich...“).

Natürlich darf auch *Dr. Thomas Kurz* nicht vergessen werden, als guter Freund und Hilfe in allen Lebenslagen und treuester Kunde des „Café Victor“.

Zuletzt gilt mein besonderer Dank meinen *Eltern* meiner *Familie* und *Sibylle* für die moralische Unterstützung und Geduld.

Lebenslauf

Robert Wehn
geboren am 10.10.1971
in München

1978 - 1982	Grundschule Herrsching
1982 - 1991	Gymnasium Weilheim
Juni 1991	Abiturprüfung
Juli 1991	Militärdienst in Murnau
August 1991 - September 1992	Zivildienst bei der Lebenshilfe Starnberg e.V.: Betreuung geistig und körperlich behinderter Erwachsener
1992 - 2001	Studium der Physik an der Universität Augsburg
Januar - Oktober 2000	Diplomarbeit „AC spezifische Wärme an Übergangsmetalloxiden“: Aufbau einer Messapparatur und Erstellung von Messprogrammen, Durchführung und Auswertung der Messungen
April - Mai 2001	Diplomprüfung
August 2001 - Juli 2008	Wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl für Experimentalphysik V, Institut für Physik, Universität Augsburg
Januar 2008	Enreichung der Dissertation „Dielektrische Spektroskopie zur Untersuchung der Glasdynamik im Nichtgleichgewicht“
April 2008	Mündliche Prüfung im Rahmen des Promotionsverfahrens